

**ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON PROMOTIERTEN
FE/MN-OXIDKATALYSATOREN FÜR DIE
FISCHER-TROPSCH-SYNTHESE**

DISSERTATION

**zur
Erlangung des Grades
eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Chemie
an der
Ruhr-Universität Bochum**

vorgelegt von

**Diplom-Chemiker
Bernd Richter**

Bochum 1987



**ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON PROMOTIERTEN
FE/MN-OXIDKATALYSATOREN FÜR DIE
FISCHER-TROPSCH-SYNTHESE**

DISSERTATION

**zur
Erlangung des Grades
eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Chemie
an der
Ruhr-Universität Bochum**

vorgelegt von

**Diplom-Chemiker
Bernd Richter**

Bochum 1987

Eingereicht am:

22. Oktober 1987

Mündliche Prüfung am:

30. November 1987

Referent:

PD Dr. Helmut Papp

Korreferent:

Prof. Dr. Manfred Baerns

Für Gabriele,
die den schwersten Teil erwählte,
meine Anwesenheit und meine Abwesenheit ertrug
und diese Arbeit erst ermöglichte.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1985 bis zum Oktober 1987 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Herrn PD Dr. Helmut Papp bin ich für die interessante Aufgabenstellung und seine wohlwollende Unterstützung zu großem Dank verpflichtet

Herrn Prof. Dr. Manfred Baerns danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und die stetige Förderung durch viele hilfreiche Diskussionen.

Die vorliegende Arbeit wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie gefördert.

ZUSAMMENFASSUNG

1. In der vorliegenden Arbeit wurden die katalytischen Eigenschaften unterschiedlich modifizierter Fe/Mn-Fällungskatalysatoren bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid (Fischer/Tropsch-Synthese) untersucht. Dabei waren die erzielbaren Selektivitäten an Olefinen und sauerstoffhaltigen Verbindungen von besonderem Interesse; der Einfluß des angewandten Betriebsdrucks hierauf, wurde überprüft. Nach Charakterisierung der Katalysatoren, wurden Zusammenhänge zwischen den Oberflächen- und den Volumeneigenschaften aufgezeigt.
2. Der oxidische Katalysatorvorläufer wurde durch gemeinsame, kontinuierliche Fällung aus Fe/Mn-Nitratlösungen mit wässriger Ammoniaklösung und anschließender thermischer Behandlung unter Luftausschluß hergestellt. Der so erhaltene oxidische Fe/Mn-Katalysatorvorläufer wurde mit La-, Rh- und Cu-Verbindungen modifiziert, die durch Imprägnierung ohne Lösungsmittelüberschuß mit ihren Metallnitratlösungen aufgebracht wurden. Durch Reduktion mit Wasserstoff bei 673 K wurden die oxidischen Katalysatorvorläufer in den syntheseaktiven Zustand überführt.
3. Das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten der Katalysatoren wurde in einer dafür konstruierten Hochdrucksyntheseapparatur untersucht, wobei ein Festbettrohrreaktor und ein gradientenfreier Kreislaufreaktor zum Einsatz kamen. Elektronische Meß- und Regeleinrichtungen dienten zur Steuerung der Reaktionsbedingungen und des CO-Umsatzgrades. Die angewandten Reaktionsbedingungen lagen in folgenden Bereichen:

T	= 543 K
P _{ges.}	= 0,93 - 9,00 MPa
P _{H₂}	= 0,54 - 5,40 MPa
P _{co}	= 0,27 - 2,70 MPa



Drei der vier entwickelten Katalysatoren wurden in einer Reaktionskammer, die mit einem Leibold-Heraeus LHS 10 XPS-Spektrometer gekoppelt war, in der Synthese eingesetzt und ihre Oberflächeneigenschaften jeweils in Abstand von wenigen Stunden vermessen.

4. Mit zunehmender Erhöhung des Betriebsdrucks und fortschreitender Betriebszeit wurde bei allen Katalysatoren eine Abnahme der katalytischen

Aktivität beobachtet, wobei der Betriebsdruck einen besonders starken Einfluß hatte. Bei dem höchsten eingestellten Betriebsdruck von 9,0 MPa wurden an allen Katalysatoren Aktivitäten in vergleichbarer Größenordnung gefunden. Steigender Betriebsdruck bewirkt eine Abnahme der Olefinanteile in den einzelnen C-Zahl-Fractionen. Mit fortschreitender Betriebszeit ist ebenfalls eine Abnahme der Olefin/Paraffin-Verhältnisse zu beobachten.

Eine Dotierung des Fe/Mn-Basiskatalysators mit reduzierbaren Metallen wie Rh und Cu bewirkte eine Steigerung der katalytischen Aktivität im unteren Druckbereich, die im Falle von Kupfer besonders ausgeprägt ist. Rhodium bewirkt eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche, wodurch neben einer gesteigerten Aktivität auch eine gesteigerte Hydrieraktivität resultiert, die sich zum Beispiel durch niedrigere Olefinanteile ausdrückt. Bei Zugabe von schwer reduzierbarem La_2O_3 ist eine deutliche Aktivitätsabnahme zu beobachten. Vermutlich ist hierfür eine geringere H_2 -Adsorption am schwach basischen La_2O_3 verantwortlich. Dementsprechend wird am lanthanhaltigen Katalysator eine niedrigere Hydrieraktivität beobachtet.

Die sauerstoffhaltigen Produkte werden am rhodiumhaltigen Katalysator geringfügig erhöht, was auf eine verstärkte molekulare Adsorption des Kohlenmonoxids zurückgeführt wird. Lanthanzugabe wirkt sich ebenfalls günstig auf die Bildung der Alkohole und Ketone aus. Kupferdotierung zeigte keine Bevorzugung der sauerstoffhaltigen Verbindungen. Sauerstoffhaltige Produkte werden durch höhere Betriebsdrücke und niedrige Umsatzgerade bevorzugt gebildet. Die Ursachen liegen vermutlich in einer verstärkten Einschubreaktion von CO in Metall-Alkyl-Bindungen auf der Oberfläche bei höheren Drücken und in günstigeren Partialdruckverhältnissen von CO_2 und H_2O bei niedrigen Umsatzgeraden. Insgesamt werden an den Fe/Mn-Katalysatoren jedoch nur geringere Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen gebildet. Die höchste erzielte Selektivität betrug 14 %.

In Abhängigkeit der eingestellten Umsatzgrade durchliefen die Abreaktionsgeschwindigkeiten und die Olefin/Paraffin-Verhältnisse ein Maximum. Der Aktivitätsverlauf wurde in Abhängigkeit der Partialdrücke durch mathematische Gleichungen beschrieben. Es handelt sich jedoch nur um beschreibende Gleichungen für den vorliegenden Fall und nicht um formalkinetische Ansätze. Die beobachteten Abhängigkeiten hinsichtlich Aktivität und Selektivität werden in entschiedenem Maße durch Veränderungen des Katalysators bewirkt, die durch das unterschiedliche

Oxidations-/Reduktionsverhalten der Reaktionsatmosphäre bei verschiedenen Umsätzen verursacht werden.

5. Die getesteten Katalysatoren wurden nach Reduktion und Synthese mittels XPS auf Veränderungen in der Oberfläche untersucht. Nach der Reduktion weisen alle Katalysatoren eine deutlich niedrigere Eisenkonzentration in der Oberfläche auf als im Volumen. Diese Verarmung ist darauf zurückzuführen, daß der Reduktionsprozeß bei derartigen Systemen von innen nach außen verläuft und zu einer Eisenmigration in den Feststoff hinein führt. Vorallem in den ersten Synthesestunden, die durch die Synthesexperimente in der Reaktionskammer des XPS-Spektrometers untersucht wurden, kommt es jedoch wieder zu einer Eisenanreicherung auf der Oberfläche vermutlich aufgrund von Oxidationsprozessen durch H_2O und CO_2 , die von außen nach innen verlaufen. Allerdings ist auch ein Einbringen von Eisen via Fe-Carbonylen aus den Gasflaschen nicht gänzlich auszuschließen. Diese Oberflächenanreicherung des Eisens ist im Falle der Kupfer- und Rhodiumdotierung besonders ausgeprägt.

Nach der Hochdrucksynthese wurde in den Katalysatoren $MnCO_3$ festgestellt, daß sich bei den herrschenden Reaktionsbedingungen bevorzugt bildet. Beim lanthanhaltigen Katalysator wurde eine Oberflächenanreicherung von feindispersen La beobachtet.

6. Die Aktivitätssteigerungen durch Rh und Cu können einerseits auf den gesteigerten Fe-Anteil auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Andererseits führt Rh zu einer verstärkten H_2 -Adsorption, die durch Wasserstoff-Spill-Over ebenfalls die Aktivität erhöht. Die Aktivitätszunahme im Falle von Cu wird zudem gesteigert, da Cu zu einer höheren Fe^0 -Konzentration an der Oberfläche führt. Metallisches Eisen ist vermutlich im besonderen Maße für eine hohe Aktivität verantwortlich. Die Aktivitätseinbußen im Falle der La-Dotierung sind auf die hohe Oberflächenbedeckung mit fein dispersem La und einer damit verbundenen Blockierung der aktiven Eisenzentren zurückzuführen.

Zusammenfassung

<u>1. Einleitung</u>	1
1.1	Allgemeiner Hintergrund
1.2	Literaturübersicht
1.2.1	Bruttoreaktionsgleichungen
1.2.2	Thermodynamik
1.2.3	Mechanismus der Kohlenwasserstoffbildung
1.2.4	Statistik der Produktverteilung
1.2.5	Reaktionskinetik
1.2.6	Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen
1.3	Wissenschaftlicher Hintergrund, Zielsetzung der Arbeit
Literatur	
	23
<u>2. Katalysatorentwicklung und katalytisches Verhalten</u>	26
2.1	Versuchsaufbau
2.1.1	Katalysatorfällung
2.1.2	Syntheseanlage
2.2	Versuchsdurchführung
2.2.1	Katalysatorherstellung
2.2.2	Synthese
2.3	Experimentelle Bedingungen
2.4	Ergebnisse
2.4.1	Einfahrphase
2.4.2	Aktivität
2.4.3	Selektivität
2.4.3.1	Olefin/Paraffin-Verhältnisse und Wachstumswahrscheinlichkeiten
2.4.3.2	Zusammensetzung der C4-Fraktion und Olefinisomerisierung
2.4.3.3	Zeitliche Entwicklung der Aktivität und der Olefin/Paraffin-Verhältnisse
2.4.3.4	Sauerstoffhaltige Verbindungen
2.4.4	Konvertierungsreaktion
2.4.5	Phasenzusammensetzung und Phasenumwandlungen
2.4.6	Versuche im Kreislaufreaktor
2.4.6.1	Reaktionsgeschwindigkeiten und Partialdrücke
2.4.6.2	Selektivitäten
2.4.7	Fehlerbetrachtung und Reproduzierbarkeit

2.5	Diskussion	74
2.5.1	Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten der Katalysatoren bei unterschiedlichen Betriebsdrücken	74
2.5.1.1	Einfluß der Promotormetalle auf Aktivität und Selektivität	74
2.5.1.2	Einfluß des Synthesegaspartialdrucks und der Betriebszeit auf Aktivität und Selektivität	79
2.5.2	Veränderungen von Aktivität und Selektivität mit unterschiedlichen Umsatzgraden	81
2.5.2.1	Einfluß des Umsatzgrades auf die Selektivität	81
2.5.2.2	Einfluß des Umsatzgrades auf die Aktivität	84
	Literatur	86

3. Katalysatorcharakterisierung mittels oberflächen-spektroskopischer Untersuchungsmethoden

3.1	Photoelektronenspektroskopie	89
3.2	Experimentelles	91
3.2.1	Versuchsapparatur	91
3.2.2	Versuchsdurchführung	94
3.2.2.1	Aufnahme und Auswertung der XPS-Spektren	94
3.2.2.2	In-Situ-Untersuchungen	99
3.2.2.3	Untersuchung der Katalysatoren aus der Hochdrucksynthese	101
3.3	Ergebnisse	103
3.3.1	In-Situ-Untersuchungen	103
3.3.1.1	Syntheseergebnisse	103
3.3.1.2	Übersichtsspektren und Peakzuordnungen	105
3.3.1.3	Ergebnisse der oberflächenanalytischen Charakterisierung	107
3.3.2	Katalysatoren aus der Hochdrucksynthese	115
3.4	Diskussion	120
3.4.1	Reduzierte Kontakte	120
3.4.2	Veränderungen während der Synthese	121
3.4.3	Katalysatoren aus der Hochdrucksynthese	123
	Literatur	127

4. Schlußfolgerungen

<u>Anhang A</u>	Tabellen
	Selektivitäten der einzelnen C-Zahl-Fractionen und Kohlendioxid für alle Versuche

<u>Anhang B</u>	Abbildungen
	Zeitliche Entwicklung der Aktivität und Selektivität für alle Versuche
	B1 Einfahrphase
	B2 Versuche mit Umsatzregelung

1. Einleitung

1.1 Allgemeiner Hintergrund

Die ersten Arbeiten zur katalytischen Hydrierung von Kohlenmonoxid gehen auf Sabatier und Senderens im Jahre 1902 zurück, die Kohlenmonoxid an Nickel zu Methan umsetzten /1/. Mit dem Aufkommen großtechnischer Synthesen mittels katalytischer Verfahren um 1910 (Mittasch, Bosch, Haber) wuchs auch das Interesse an der Kohlenmonoxid-Hydrierung zu Wertprodukten. So finden sich bereits 1913 die ersten Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Kohlenmonoxid und H_2 in der Patentliteratur. Die Forschung auf diesem Gebiet wurde in den folgenden Jahren vor allem am neugegründeten "Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung" in Mülheim betrieben, dessen erster Direktor Franz Fischer wurde. Zusammen mit Hans Tropsch entwickelte er in den frühen zwanziger Jahren die sogenannte Synthol-Synthese; ein Verfahren bei dem vorwiegend sauerstoffhaltige Verbindungen an alkalisierten Eisenkontakten gebildet wurden /2/.

1925/26 formulierten Fischer und Tropsch die später nach ihnen benannte Synthese zur Erzeugung höherer Kohlenwasserstoffe bei Normaldruck, wobei Kobalt und Nickel die katalytisch aktiven Metalle darstellten /3/. In den folgenden Jahren kam es zu zahlreichen Entwicklungsarbeiten in verschiedenen Ländern. In Deutschland scheiterten erste Versuche, das Verfahren in die Technik zu überführen, da man aufgrund der geringen Verfügbarkeit von Kobalt mit Nickel-Katalysatoren arbeitete, die jedoch vorwiegend CH_4 lieferten. Ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholgemischen wurde in den Jahren 1940 - 1945 von W. Wenzel entwickelt /4/.

Pilotanlagen mit Kobalt-Katalysatoren bei der Ruhrchemie AG wurden seit 1933. kommerzielle Anlagen seit 1935 betrieben. Die knappe Versorgungslage mit Rohöl in den Jahren vor und während des zweiten Weltkriegs führte in Deutschland zu sehr starken Bestrebungen, die reichlich vorhandene Kohle als chemischen Grundstoff einzusetzen. Die deutsche Industrie entwickelte verschiedene Verfahrensvarianten, wobei schließlich Eisen-Katalysatoren im mittleren Druckbereich zum Einsatz kamen. Bis 1945 wurden im Deutschen Reich neun Großanlagen mit einer gesamten Kapazität von 600 000 t/a betrieben.

Mit dem Ende des zweiten Weltkrieges wurden fast alle Anlagen in Deutschland stillgelegt und teilweise demontiert. Die in verschiedenen Ländern betriebenen Entwicklungen kamen immer mehr zum Erliegen. Je weiter billiges Erdgas und Erdöl als Alternative zur Kohle aufkamen. Lediglich in Südafrika behielt die Fischer-

Tropsch-Synthese technisches und wirtschaftliches Interesse. Die politischen Rahmenbedingungen und die vorhandenen Steinkohlevorkommen machten eine sinnvolle Verfahrensnutzung möglich. 1955 wurde SASOL I in Betrieb genommen. Das Synthesegas wurde mittels Lurgi-Generatoren gewonnen und in zwei, mit Eisen-Kontakten betriebenen Reaktoren (Ruhrchemie, Kellog), umgesetzt. 1980 und 1982 wurden zwei weitere Anlagen (SASOL II und SASOL III) in Betrieb genommen /5/.

Das Olembargo der OPEC-Länder im Herbst 1973 führte den Industrienationen, und vorallem den Westeuropäern, ihre Abhängigkeit deutlich vor Augen. Der Wunsch nach Unabhängigkeit bei der Versorgung führte auch zu einer erneuten Zuwendung zur Kohletechnologie. Wirtschaftlichen Ersatz für Vergaserkraftstoffe kann die Fischer-Tropsch-Synthese jedoch auch bei hohen Rohölpreisen nicht liefern. Es wurden seit den siebziger Jahren vorwiegend Entwicklungsarbeiten mit dem Ziel chemischer Grund- und Spezialstoffe durchgeführt. Zahlreiche neuere Entwicklungen versuchten die Ausbeuten an niedermolekularen Verbindungen zu steigern. Die umweltpolitisch initiierte Suche nach Bleiersatzstoffen im Vergaserkraftstoff führte ebenso zu zahlreichen Arbeiten mit dem Ziel bevorzugt sauerstoffhaltige Produkte zu bilden.

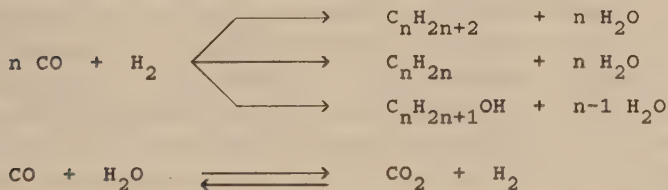
Im Rahmen dieser Arbeit standen folgende Fragestellungen im Vordergrund. Am Beispiel eines bekannten Fe/Mn-Oxidkatalysators sollten Einflüsse auf die Bildung von Olefinen und sauerstoffhaltigen Produkten untersucht werden. Dabei war das Katalysatorsystem einerseits durch geeignete Promotormetalle zu modifizieren und das katalytische Verhalten hinsichtlich Aktivität und Selektivität zu untersuchen. Andererseits sollte der bislang angewandte Bereich der Reaktionsbedingungen dahingehend erweitert werden, daß Synthesedrucke von bis zu 9 MPa angewandt wurden. Die festgestellten Effekte sollten mit Veränderungen im Volumen und in der Oberfläche korreliert werden. Zu diesem Zweck waren die entwickelten Katalysatoren mit geeigneten Mitteln zu charakterisieren.

1.2 Literaturübersicht

In diesem Kapitel sollen die in der Literatur dokumentierten Fakten zur Thematik vorgestellt werden. Dabei wird zunächst auf die allgemeinen Rahmenbedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese eingegangen. Thermodynamische Limitierungen und kinetische Gegebenheiten werden erläutert. Besondere Berücksichtigung findet die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte unter den Bedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese, wobei auch technisch realisierte Verfahren diskutiert werden. Eine Erläuterung der genauen Zielsetzung und der Untersuchungsmethodik beschließt das Kapitel.

1.2.1 Bruttoreaktionsgleichungen

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese entsteht ein weitgestreutes Produktspektrum. Es werden unter anderem folgende Produkte gebildet: Methan, Paraffine, Olefine, Alkohole, Aldehyde, Ester, Ketone, Säuren, Aromaten und in beträchtlichem Maße Kohlendioxid. Folgende Bruttoreaktionsgleichungen beschreiben das Geschehen qualitativ, wobei ein Alkohol beispielhaft für die sauerstoffhaltigen Verbindungen aufgeführt ist:



1.2.2 Thermodynamik

Im Bereich technisch angewandter Reaktionsbedingungen ist die freie Gibbs-Energie für die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂ im allgemeinen negativ. Die größten negativen Werte für ΔG zeigt die Reaktion von Synthesegas zu Methan, sodaß die Bildung von Methan thermodynamisch begünstigt ist. Methan kann aus thermodynamischer Sicht ebenfalls durch Abspaltung aus höheren Kohlen-

wasserstoffketten gebildet werden. Diese Reaktion wird jedoch durch ausreichend hohen CO-Partialdruck stark zurückgedrängt. Die Bildung aliphatischer Verbindungen verläuft stark exotherm und wird durch niedrige Reaktionstemperaturen begünstigt.

Die erzeugten Kohlenwasserstoffe, außer Methan, können unter thermodynamischen Gesichtspunkten in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen. Die Kohlenstoffabscheidung aus den Produkten auf dem Katalysator unter Synthesebedingungen ist möglich und wird mit steigender Temperatur bevorzugt. Kohlenstoffabscheidungen können jedoch auch durch das Boudouard-Gleichgewicht verursacht werden und zur Desaktivierung der Katalysatoren führen.

Große Kohlenwasserstoffmoleküle sind thermodynamisch durch hohen Druck begünstigt, da bei ihrer Bildung die Volumenverminderung am stärksten ist. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten sollte bei der Fischer-Tropsch-Synthese ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem sehr hohen Anteil an verzweigten, paraffinischen Verbindungen entstehen. Wenn Olefine gebildet werden, sollte die Doppelbindung überall im Molekül angetroffen werden können.

Alkohole und andere sauerstoffhaltige Verbindungen können sowohl durch Reaktion des Kohlenmonoxids, als auch durch Wasseranlagerung an Olefine gebildet werden. Überwiegend wird jedoch das Wasser unter Bildung von Olefinen von Alkoholen abgespalten, sodaß nicht entschieden werden kann, ob Alkohole Zwischenprodukte bei der Reaktion zu Olefinen oder Olefine Zwischenprodukte bei der Reaktion zu Alkoholen sein könnten. Steigende Temperaturen sollten zu niedrigeren Selektivitäten an sauerstoffhaltigen Verbindungen führen. Mit zunehmenden Betriebsdrücken sollten sauerstoffhaltige Verbindungen aufgrund der Volumenminderung verstärkt gefunden werden. Die thermodynamisch günstigste Reaktion der Alkohole ist die hydrierende Spaltung unter Bildung von Wasser und eines paraffinischen Moleküls. Entstehende Aldehyde können thermodynamisch gesehen zu Alkoholen hydriert werden /6,7/.

Unter thermodynamischen Gesichtspunkten hat selbstverständlich auch die Zusammensetzung des verwendeten Synthesegases Einfluß auf die Produktzusammensetzung. Die heute anfallenden Synthesegase sind in der Regel kohlenmonoxidreich, was aus verfahrensspezifischen Gründen bei der Kohlevergasung herrührt. Ein hoher Wasserstoffgehalt führt dagegen in der Regel zu einer starken Bildung von Methan und bevorzugt paraffinischen Produkten /6/. Das Konvertierungsgleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur zu Ungunsten des Kohlendioxids /8/.

Obwohl eine Betrachtung der thermodynamischen Gegebenheiten der Fischer-Tropsch-Synthese zu interessanten Ergebnissen führt, muß festgehalten werden, daß unter den technisch relevanten Synthesebedingungen die Produktzusammensetzung hauptsächlich durch reaktionskinetische und katalysatorspezifische Parameter bedingt wird /6/. Die thermodynamisch möglichen Gleichgewichte werden meist nicht erreicht. So kann gezeigt werden /9/, daß Kohlendioxid kein Primärprodukt der Fischer-Tropsch-Synthese darstellt, sondern erst aus Kohlenmonoxid und dem gebildeten Wasser entsteht. Das Gleichgewicht zwischen H_2O , CO , CO_2 und H_2 stellt sich erst bei höheren Temperaturen ein /8/. Ein weiteres Beispiel, daß die Fischer-Tropsch-Reaktion nicht thermodynamisch, sondern kinetisch, bzw. mechanistisch kontrolliert ist, ist die Tatsache, daß entgegen der thermodynamisch zu erwartenden hohen Verzweigungsgrade fast ausschließlich lineare Produkte gefunden werden /7/.

Wesentlich für die Reaktionsführung sind Kenntnisse darüber, unter welchen Bedingungen sich im gesamten Reaktionsapparat flüssige Produkte abscheiden. Caldwell und van Vuuren /10/ beobachteten, daß der Logarithmus der Dampfdrücke von Alkanen bei konstanter Temperatur linear von der Kohlenstoffzahl im Molekül abhing. Aus diesem Befund kann über die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung, die von n-Alkanen oberhalb 450 K gut erfüllt wird, darauf geschlossen werden, daß die molare Verdampfungsenthalpie und die Kohlenstoffzahl in einem linearen Zusammenhang stehen. Trägt man für n-Alkane den Logarithmus des Dampfdrucks gegen die Kohlenstoffzahl für verschiedene Temperaturen auf, so erkennt man, daß alle n-Alkane in der Gegend von 1000 K den selben Dampfdruck haben. Alle Geraden, die man für unterschiedliche Temperaturen im erwähnten Diagramm erhält, schneiden die Y-Achse in einem Punkt. Daraus läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß man den Dampfdruck für n-Alkane nach folgender Formel berechnen kann:

$$\ln p_i = A + B \cdot n_i$$

$$n_i = \text{C-Zahl der Komponente } i$$

$$B = f(T)$$

Caldwell und van Vuuren /10/ berechneten die Konstanten und entwickelten daraus folgende vereinfachte Gleichung:

$$p_i = p_0 \cdot \beta^n$$

$$p_0 = 1,784 \cdot 10^4 \text{ kPa}$$

$$\beta = \exp \left(-427,22 \left(\frac{1}{T} - 1,0298 \cdot 10^{-3} \right) \right)$$

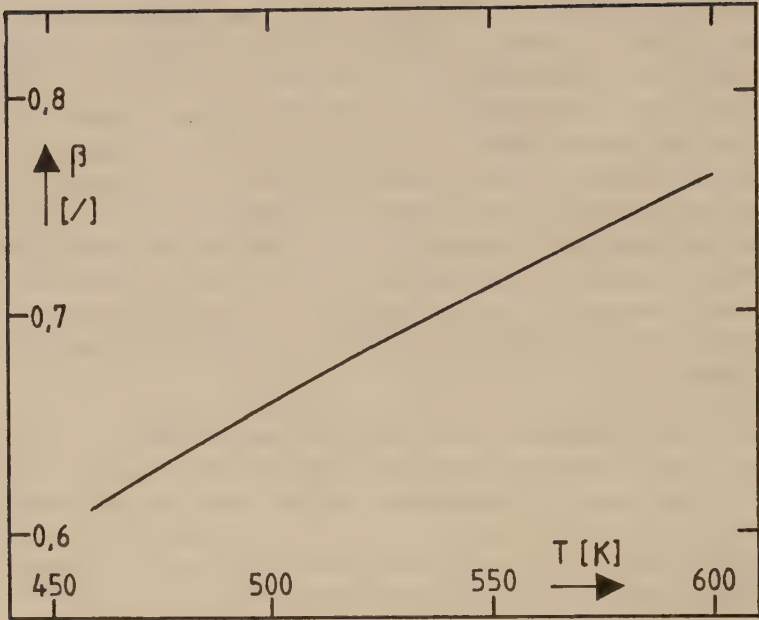


Abbildung 1.1 Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckkoeffizienten β nach /10/

in der p_0 den Dampfdruck des hypothetischen Kohlenwasserstoffs mit 0 Kohlenstoffatomen und β den temperaturabhängigen Dampfdruckkoeffizienten darstellt.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Fischer-Tropsch-Synthese die Produktverteilung einer Schulz-Flory Statistik entspricht und die einzelnen Kohlenwasserstoffe sich in erster Näherung wie n-Alkane verhalten, sowie der Gültigkeit des Raoult'schen und Dalton'schen Gesetzes konnten Caldwell und van Vuuren eine einfache Abschätzung für den Taupunkt von Fischer-Tropsch-Reaktionsmischungen herleiten. Die Autoren konnten zeigen, daß sich im Bereich integraler Umsatzgrade eine flüssige Phase bilden wird, wenn gilt:

$$\alpha \geq \beta$$

wobei α die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist (vgl. Kapitel 1.2.5). In Abbildung 1.1 ist der Dampfdruckkoeffizient β als Funktion der Temperatur aufgetragen. Dieses Diagramm kann dazu benutzt werden, abzuschätzen, welches die minimale Temperatur ist, bei der man ohne Abscheidung von flüssigen Produkten auf dem Katalysator arbeiten kann.

1.2.3 Mechanismus der Kohlenwasserstoffbildung

Eines der Hauptprobleme bei der Fischer-Tropsch-Synthese ist, daß der tatsächliche Reaktionsverlauf nicht mit Sicherheit bekannt ist. Die Synthese wurde sowohl hinsichtlich intermediärer Spezies, als auch der Produktzusammensetzung untersucht. Leider ist es nicht möglich aus der Produktzusammensetzung alleine den Reaktionsmechanismus mit Sicherheit abzuleiten. In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten, bei denen mit Hilfe unterschiedlichster Meßmethoden weitere Informationen zur mechanistischen Vorstellung gesucht werden. Aber auch bei diesen Techniken bleiben vielfach Zweifel, da die Untersuchungsbedingungen bei diesen Untersuchungsmethoden mehr oder weniger stark von denen bei der technischen Synthese abweichen. Die häufigsten diskutierten mechanistischen Vorstellungen, die in den vergangenen sechs Jahrzehnten entwickelt wurden, werden in der Folge beschrieben.

- Carbid-Mechanismus

Bereits Fischer und Tropsch unternahmen die ersten Versuche den Mechanismus der FT-Synthese zu erklären /11/. Nach ihren Vorstellungen wird Kohlenmonoxid an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Dort findet sodann eine Dissoziation bzw. Reduktion zu einer reaktiven Metallcarbidzwischenstufe statt. Dieses Oberflächencarbid wird vom anwesenden Wasserstoff zu einer Oberflächenspezies CH_x hydriert. Diese so gebildeten CH_x -Gruppen können entweder weiter zu Methan hydriert werden oder sie polymerisieren radikalisch unter Bildung von Kohlenwasserstoffketten.

Diese ersten mechanistischen Erklärungen müssen in Zweifel gezogen werden. So gehören, teils in größeren, teils in mäßigeren Ausbeuten, immer sauerstoffhaltige Verbindungen und verzweigte Kohlenwasserstoffe zum Produktspektrum der Fischer-Tropsch-Synthese. Zumindest der von Fischer und Tropsch vorgeschlagene Weg des Kettenwachstums kann derartige Verbindungen nicht erklären, da über eine

radikalische Polymerisation von Oberflächen- CH_x -Gruppen nur gradkettige Kohlenwasserstoffe gebildet werden können.

- Kondensationsmechanismus

Dieser Mechanismus geht auf Arbeiten von Anderson et al. /12,13/, sowie Kölbel /14/ in den fünfziger Jahren zurück. Kohlenmonoxid wird an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und dort zu einer Hydroxymethylen-Spezies hydriert. Diese Zwischenstufen können nun unter Wasserbildung polykondensieren und Kohlenwasserstoffketten aufbauen. Im Gegensatz zum Kondensationsmechanismus wird zwar die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen und verzweigter Kohlenwasserstoffe plausibel, alle auftretenden Spezies sind aber auch hier nicht erklärbar. Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie /15/ konnten keine enolartigen Hydroxymethylene bei der Wechselwirkung von Alkoholen an Eisen, Kobalt und Nickel nachweisen.

- Insertionsmechanismus

Bereits 1940 verglichen Pichler und Buffleb /16/ die Bedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese mit den Bedingungen, die zur Bildung von Metallcarbonylen notwendig sind. Sternberg und Wender /17/ formulierten darauf aufbauend 1959 den Insertionsmechanismus.

An einem Metallzentrum, an dem ein H-Atom adsorbiert ist, sind Kohlenmonoxid-Moleküle carbonylartig gebunden. Durch eine Einschubreaktion des CO-Liganden in die Metall-Wasserstoff-Bindung und daran anschließende Hydrierung werden Methyl-Spezies auf der Oberfläche gebildet. Weitere Einschubreaktionen und Hydrierungen bauen dann die Kohlenwasserstoffkette auf. Hydrierung stellt auch den Abbruch und damit die Ablösung der Kohlenwasserstoffkette dar. Diese Vorstellung erklärt auch die Bildung von O-haltigen Produkten, über die teilweise nicht vollständige Hydrierung der eingeschobenen CO-Gruppe /18/.

- Moderne Theorien und Schlußfolgerungen

Der Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese ist bis heute Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. Die Meinungen über die tatsächliche Bildung der Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltigen Verbindungen gehen immer noch auseinander. Weitgehende Einigkeit besteht über den Reaktionsstart. Man geht davon aus, daß Kohlenmonoxid zuerst dissoziativ adsorbiert wird. Hierbei werden Oberflächencarbid oder carbidähnliche Strukturen gebildet, die dann durch den ebenfalls dissoziativ adsorbierten Wasserstoff hydriert werden /6/. Hinsichtlich des Kettenaufbaus gehen die Meinungen jedoch auseinander. In den letzten Jahren haben sich zwei Hauptrichtungen bei der Interpretation herausgebildet.

Eine dieser Richtungen stellt eine Renaissance und Weiterentwicklung des ersten mechanistischen Vorschlages von Fischer und Tropsch dar. Sachtler und Mitarbeiter /19/ nehmen an, daß der Kettenaufbau über adsorbierte CH_x -Spezies läuft. Die Existenz dieser CH_x -Gruppen auf Katalysatoroberflächen wurde durch elektronenspektroskopische Arbeiten /20/ nachgewiesen. Sachtler et al. /19/ führten Adsorptions- und Reaktionsversuche mit verschiedenen Kohlenstoffisotopen durch und stellten fest, daß die Isotopenverteilung in den Fischer-Tropsch-Produkten genau der Verteilung entsprach, die man bei einem Kettenaufbau über adsorbierte CH_x -Spezies erwarten sollte. Diese Ergebnisse werden auch von Arbeiten von Araki und Ponec /21/ bestätigt. Sachtler und Mitarbeiter erklären den Kettenaufbauschnitt als eine "quasi-cis-Insertion" von oberflächenadsorbierten CH_2 -Gruppen. Brady und Pettit /22/ versuchten durch die Zersetzung von Diazomethan an Fischer-Tropsch-Katalysatoren gezielt CH_2 -Gruppen auf der Oberfläche zu erzeugen, und deren weitere Reaktion zu untersuchen. Die Versuche zeigten, daß in Abwesenheit von Wasserstoff, Ethan und Stickstoff die Reaktionsprodukte darstellten. Wurde Wasserstoff zugegeben, bildeten sich Kohlenwasserstoffe, die im wesentlichen eine Schulz-Flory Verteilung aufwiesen. Diese Versuche, die in Abwesenheit von Kohlenmonoxid ein der Fischer-Tropsch-Synthese analoges Produktspektrum zeigen, sind weitere Hinweise auf den Kettenaufbau über adsorbierte CH_2 -Spezies.

Andere Autoren erklären den Aufbau der Fischer-Tropsch-Produkte analog zum Insertionsmechanismus, also über eine Einschubreaktion von Kohlenmonoxyd in Bindungen zwischen der Oberfläche und adsorbierten Spezies /18,23/. Ponec bewertet dabei den Befund, daß Olefine zwar den Kettenaufbau initiieren, aber nicht fortsetzen können, als klaren Hinweis, daß der Kettenaufbau nicht über adsorbierte CH_x -Species läuft /24,25/. Auch Ponec führte Isotopenuntersuchungen zur Untermauerung des Insertionsmodells an. So zeigen ältere Arbeiten /26/, daß isotoopenmarkierte sauerstoffenthaltende Moleküle wie Alkohole und Ketone, die unter den Bedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese leicht in Kohlenmonoxid und

H₂ zerfallen, nur dann zum Einbau von isotoopenmarkierten Gruppen führen, wenn das isotoopenmarkierte Kohlenstoffatom mit Sauerstoff verbunden ist.

Deluzarche et al. /27/ stellten ebenfalls einen Kettenaufbaumechanismus über die CO-Insertion vor. CO wird dabei jedoch nicht in eine Bindung zwischen Metallzentrum und Kohlenstoff eingeschoben, sondern in eine Bindung zwischen Sauerstoff und der nächsten Gruppe. Die Oberflächenspezies sind über den Sauerstoff an die Oberfläche gebunden, stellen also Formiate, Methoxy- oder Alkoxy Spezies dar. Die Autoren haben diese Gruppen auf der Oberfläche mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen.

Mechanistische Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese werden auch in den nächsten Jahren noch Gegenstand wissenschaftlicher Veröffentlichungen sein. Eine Entscheidung, welches der tatsächliche Mechanismus ist, kann nicht getroffen werden. Es erscheint in diesem Zusammenhang auch unwahrscheinlich, daß es je gelingen wird, einen einzigen Mechanismus zu formulieren, der das komplexe Produktspektrum der Fischer-Tropsch-Synthese in allen Einzelheiten erklären kann. Da neben paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen auch Alkohole, Säuren, Ketone und Aldehyde, teilweise sogar Aromaten bei der Synthese gebildet werden, und die Produktverteilung stark von den Reaktionsbedingungen und den Katalysatoreigenschaften abhängen, kann es durchaus denkbar sein, daß verschiedene Mechanismen parallel ablaufen und sich je nach den gerade vorliegenden Reaktionsbedingungen mehr oder weniger stark überlagern.

1.2.4 Statistik der Produktverteilung

Betrachtet man die Molekulargewichtsverteilung der Fischer-Tropsch-Produkte, so stellt man große Ähnlichkeiten mit der Molekulargewichtsverteilung fest, wie sie sich häufig bei Oligomerisations- und Polymerisationsprozessen einstellt. Schulz /28/ und Flory /29/ beschrieben in den dreißiger Jahren eine derartige Polymerisationsverteilung aus statistischer Sicht. Anderson /12/ hat diese statistischen Überlegungen Anfang der fünfziger Jahre auf die Fischer-Tropsch-Synthese angewandt, die durchaus als ein Polymerisationsvorgang aufgefaßt werden kann, wobei die C₁-Spezies auf der Oberfläche das Monomere darstellt.

Bezeichnet man die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenaufbaus mit r_c und die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenabbruchs, also der Ablösung von der Oberfläche mit r_a , so ist die Wachstumswahrscheinlichkeit α definiert als :

$$\alpha = \frac{r_a}{r_c + r_a}$$

Nimmt man an, daß beide Geschwindigkeiten unabhängig von der Kettenlänge sind, so ist α eine Konstante, die die Verteilung der Produkte eindeutig charakterisiert. Die Konzentrationen der Produkte folgen dem Gesetz einer geometrischen Reihe.

$$C_{n+1} = C_n \cdot \alpha$$

Durch Umformungen erhält man:

$$\ln \frac{C_n}{n} = \ln \frac{1 - \alpha}{\alpha} + n \cdot \ln \alpha$$

Trägt man den Logarithmus, der durch n-dividierten Konzentration gegen n auf, so kann man aus der Steigung der erhaltenen Geraden die Wachstumswahrscheinlichkeit bestimmen.

Viele in der Literatur dokumentierte Produktverteilungen zeigen diese charakteristische Gerade. Teilweise werden auch zwei oder mehr verschiedene Geraden für unterschiedliche C-Zahlbereiche gefunden /30 - 32/. Unklar ist dabei, welche Ursachen für dieses Auftreten und Überlagern mehrerer Schulz-Flory-Verteilungen verantwortlich sind. Nach König und Gaube /30/ ist dies auf das Vorhandensein von alkalisierten Zentren auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen. Auf der anderen Seite existieren auch Arbeiten /9,32/ bei denen eine bimodale Schulz-Flory-Verteilung beobachtet wurde, obwohl Alkaliverbindungen zumindest im Bereich üblicher analytischer Nachweisgrenzen im Katalysator ausgeschlossen werden können. Denkbar ist, das die unterschiedlichen Verteilungen auf eine zeitliche Änderung der katalytischen Eigenschaften des Kontaktes zurückzuführen sind, wobei die Wachstumswahrscheinlichkeit ihren Wert mit der Synthesedauer ändert. Novak und Mitarbeiter /33/ konnten experimentell und durch theoretische Berechnungen zeigen, daß Abweichungen von der unimodalen Schulz/Flory-Verteilung in Festbettrohrreaktoren auch durch verstärkte Readsorption primär gebildeter α -Olefine zurückgeführt werden kann, wenn diese bevorzugt zum Kettenaufbau beitragen und nur in geringerem Maße Isomerisierungs- und Hydrierungsreaktionen unterworfen werden.

Aus diesen Befunden können auch Rückschlüsse auf den überwiegenden Reaktionsmechanismus gezogen werden. Die Annahme des schrittweisen Wachsens

einer nur am Molekülende chemisorbierten Kette scheint eine richtige Annahme zu sein. Weiterhin kann daraus geschlossen werden, daß bei jedem Aufbauschritt eine Gruppe mit nur einem Kohlenstoffatom eingebaut wird. Allerdings kann die Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstanten für Kettenaufbau und Kettenabbruch unabhängig von der Kettenlänge sind, für sehr kurze Ketten nicht gelten. Dem entsprechend sollte man für Methan, als erstem Endprodukt, und für die C₂-Verbindungen eine Abweichung von der sogenannten Schulz/Flory Statistik erwarten, was auch überwiegend experimentell bestätigt wird.

1.2.5 Reaktionskinetik

Die Literatur enthält zahlreiche Ansätze, um die Geschwindigkeiten, mit denen bei der Fischer-Tropsch-Synthese Stoffe gebildet und umgesetzt werden, zu beschreiben. Problematisch ist dabei, daß der tatsächliche Reaktionsverlauf nicht bekannt ist und auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht sicher bestimmt werden kann. Bei einem derart komplexen Produktspektrum und der Vielzahl der möglichen Reaktionsteilschritte ist es nicht möglich, sichere mechanistische Vorstellungen aus Selektivitäts- und Aktivitätsdaten abzuleiten. Die Auswertung kinetischer Meßdaten läßt daher keinen eindeutigen Schluß auf einen Mechanismus zu. Die Zeitgesetze, die aus kinetischen Messungen hergeleitet wurden, sind in erheblichem Umfang von den Synthesebedingungen und den verwendeten Katalysatorsystemen abhängig. Aus diesem Grunde soll in diesem Kapitel nur auf solche Ansätze eingegangen werden, die Eisen oder Eisen/Mangan als katalytisch aktive Komponenten enthalten. Da bei der Fischer-Tropsch-Synthese eine Vielzahl von Produkten mit unterschiedlichen Gehalten an Wasserstoff gebildet werden, also die Verbrauchsverhältnisse von CO und H₂ mit der Produktverteilung variieren, ist es üblich die Reaktionsgeschwindigkeit für den Synthesegasverbrauch anzugeben, also die CO-plus-H₂-Verbrauchsgeschwindigkeit.

Anderson gab folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen an, wobei die Bildung enolischer Oberflächenmoleküle aus chemisorbiertem Kohlenmonoxid und freien Wasserstoffmolekülen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vorausgesetzt wird /12,34,35/:

$$R_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k_0 \cdot p_{\text{H}_2}}{1 + k_1 \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}}}}$$

Anderson konnte zeigen, daß diese Gleichung experimentelle Daten über einen weiten Bereich der Betriebsbedingungen gut beschreibt. Wird der CO-Partialdruck groß gegenüber dem Wasserpartialdruck, also im Bereich kleiner Umsätze, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$R_{\text{CO}+\text{H}_2} = k \cdot p_{\text{H}_2}$$

Diese Beziehung wurde von verschiedenen Autoren /8,36/ wiederholt bestätigt. Die Beziehung ist bis in den Bereich von 60% Kohlenmonoxidumsatz gültig, wie neben Anderson /12/, auch Satterfield /37/ angibt. Aus diesen kinetischen Beobachtungen läßt sich nur ganz allgemein der Schluß ziehen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt durch Wasserstoff beeinflusst wird. Da die Fischer-Tropsch-Synthese jedoch ein sehr komplexes Reaktionsnetzwerk darstellt, in dem Wasserstoff an vielen Teilreaktionen teilnimmt, kann die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Synthesereaktion aus diesen Ansätzen nicht beantwortet werden.

Dixit /38/ leitete aus Experimenten an Ruthenium-Katalysatoren zwei Zeitgesetze auf der Grundlage des Carbid-Mechanismus her. Mit der Annahme, daß die CO-Dissoziation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, erhielt er:

$$R_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k_0 \cdot p_{\text{CO}}}{(1 + k_1 \cdot p_{\text{CO}})^2}$$

Wird die Hydrierung des oberflächenadsorbierten Kohlenstoffs geschwindigkeitslimitierend, so verändert sich die Gleichung zu /38/:

$$R_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k_0 \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{(1 + k_1 \cdot p_{\text{CO}})^m} \quad \text{mit } m = 1 \text{ oder } 2$$

Aus der Carbid-Theorie und der Annahme, daß alle Reaktionsteilschritte im Gleichgewicht sind, leiten Huff und Satterfield /39/ folgenden Ansatz ab:

$$R_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k_0 \cdot p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} + k_1 \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

Wird neben der Adsorption für Wasser und Kohlenmonoxid auch die Adsorption von Kohlendioxid berücksichtigt, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$R_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k_0 \cdot c_{\text{H}_2}}{1 + k_1 \cdot \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}}} + k_2 \cdot \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}}}}$$

die von Deckwer und Mitarbeitern /40/ für einen Suspensionsreaktor abgeleitet wurde, sodaß hier Konzentrationen anstatt Partialdrücke auftauchen. Müller /41/ testete fünf Literaturansätze und einen selbstentwickelten Geschwindigkeitsansatz:

$$R_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{k_0 \cdot p_{\text{H}_2}}{1 + \frac{k_1 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}} + \frac{k_2 \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}}}$$

über einen Druckbereich von 1,8 - 9,0 MPa. Keiner der getesteten Geschwindigkeitsansätze für die Abreaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff konnte das Reaktionsgeschehen befriedigend erklären. Lediglich die inhibierende Wirkung von Kohlendioxid auf die Umsetzungsgeschwindigkeit konnte signifikant

nachgewiesen werden. Die dort getesteten Korrelationen lassen zwar eine Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten für jeweils einen Druckbereich zu, geben aber den tatsächlichen Reaktionsverlauf nur in ungenügender Weise wieder.

Gaube und König /30/ stellen für die Ablösung der Reaktionsprodukte ein vereinfachtes Reaktionsschema wie in Abbildung 1.2 vor. Die Autoren gehen dabei von der Annahme aus, daß 1-Alkene die Primärprodukte der Synthese sind (Reaktionsschritt 1). Noch auf der Katalysatoroberfläche kann die Isomerisierung zu 2-Alkenen oder Hydrierung zu Alkanen erfolgen, die dann ebenfalls die Katalysatoroberfläche verlassen (Schritte 2 u. 3). Über die Schritte 4, 5 und 6 ist berücksichtigt, daß Alkane und 2-Alkene auch über Parallelreaktionen gebildet werden können. König und Gaube /30/ geben an, daß dabei alle Hydrierungen erster Ordnung bezüglich Wasserstoff sind. Bei der Synthese von Alkanen und 1-Alkenen wird eine Kohlenmonoxid-Ordnung nahe Null beobachtet. Die Folgereaktionen zeigen eine Ordnung nahe Eins bezüglich der 1-Alkene. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten der in Abbildung 1.2 gezeigten Reaktionsteilschritte werden folgende Geschwindigkeitsansätze angegeben:

$$r_1 + r_2 + r_3 = k \cdot c_{H_2}^{0,8}$$

$$r_5, r_6 = k' \cdot c_{Alken} \cdot \left[\frac{c_{H_2}}{c_{CO}} \right]^{0,8}$$

$$r_4 = k'' \cdot \frac{c_{Alken}}{c_{CO}}$$

Man nimmt an, daß Wasserstoff die Katalysatoroberfläche in geringem Grad bedeckt. Die oben angegebenen Reaktionsordnungen lassen darauf schließen, daß Kohlenmonoxid und die gebildeten 1-Alkene um die Oberflächenplätze konkurrieren. Im Bereich niedriger Umsatzgrade, d.h. hoher Kohlenmonoxidpartialdrücke werden die 1-Alkene durch CO von der Oberfläche verdrängt und man sollte somit bei niedrigen Umsatzgraden hohe Olefin/Paraffinverhältnisse erwarten.

Am Katalysatorsystem Fe/Mn untersuchten Baerns und Mitarbeiter /42/ die Kinetik der Produktbildung. Zur Darstellung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten benutzten die Autoren Potenzausdrücke. Dabei zeigte sich, daß die scheinbaren

Reaktionsordnungen für die Bildung von Olefinen bezüglich Wasserstoff leicht negativ und bezüglich Kohlenmonoxid in der Größenordnung von 1 lagen. Für die Bildung der Paraffine, einschließlich Methan, wurden Reaktionsordnungen für Wasserstoff zwischen 0,4 und 1 und für Kohlenmonoxid zwischen -0,4 und -0,8 gefunden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Kinetik der Fischer-Tropsch-Reaktionen in der Literatur, je nach der vertretenen mechanistischen Richtung, unterschiedlich bewertet und angegeben wird. Die Katalysatoren und Synthesebedingungen zeigen einen großen Einfluß auf die resultierenden Geschwindigkeitsansätze. Erschwerend bei deren Ableitung kommt hinzu, daß sich die Feststoffe je nach vorliegenden CO, H₂, bzw. CO₂, H₂O Partialdrücken in unterschiedlicher Weise verändern können.

1.2.6 Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen

Schon seit den ersten Arbeiten zur Kohlenmonoxydhydrierung an Eisenkontakten durch Fischer und Tropsch /2/ ist die Bildung sauerstoffhaltiger Nebenprodukte bekannt. Die ersten systematischen Arbeiten zur Erzeugung von Alkoholen aus Kohlenmonoxyd und Sauerstoff mit dem Ziel industrieller Nutzung gehen auf Wenzel /4/ in den vierziger Jahren zurück.

Wenzel erkannte dabei, daß für die bevorzugte Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten höhere Drücke als für die Bildung von Kohlenwasserstoffen nötig sind, und daß die Selektivität der Alkohole bei niedrigen Reaktionstemperaturen höher ist. Wenzel und seine Mitarbeiter optimierten das sogenannte Synol-Verfahren dahingehend, daß mit einer mehrfachen Kreislaufrführung mit zwischengeschalteter Produktabscheidung gearbeitet wurde. Sie erzielten bei 2 MPa und 563 K Umsätze von ca. 75 %. Als Katalysatoren kamen Eisenschmelzkontakte, auch in alkalisierter Form, zum Einsatz. Die Selektivitäten alkoholischer Produkte lagen in der Größenordnung um 60 %. Ein entscheidender Nachteil war, daß der Hauptteil der sauerstoffhaltigen Produkte höhermolekularer Natur war, sodaß sich die Abtrennung von Kohlenwasserstoffen als extrem schwierig erwies.

In den vierziger Jahren wurde bei der Ruhrchemie AG in Oberhausen die sogenannte Oxyl-Synthese entwickelt /43/. Dabei wurden vergleichbare Reaktionsbedingungen eingesetzt wie bei der Synol-Synthese. Die eingesetzten Katalysatoren waren Eisenfällungskatalysatoren, die mittels Cer oder Vanadium modifiziert wurden. Bei den Entwicklungsarbeiten erhielt Rottig /44/ wertvolle Erkenntnisse zur Selektivitätssteigerung der O-haltigen Produkte bei der Fischer-Tropsch Synthese. Rottig stellte fest, daß Eisenfällungskatalysatoren, die einen

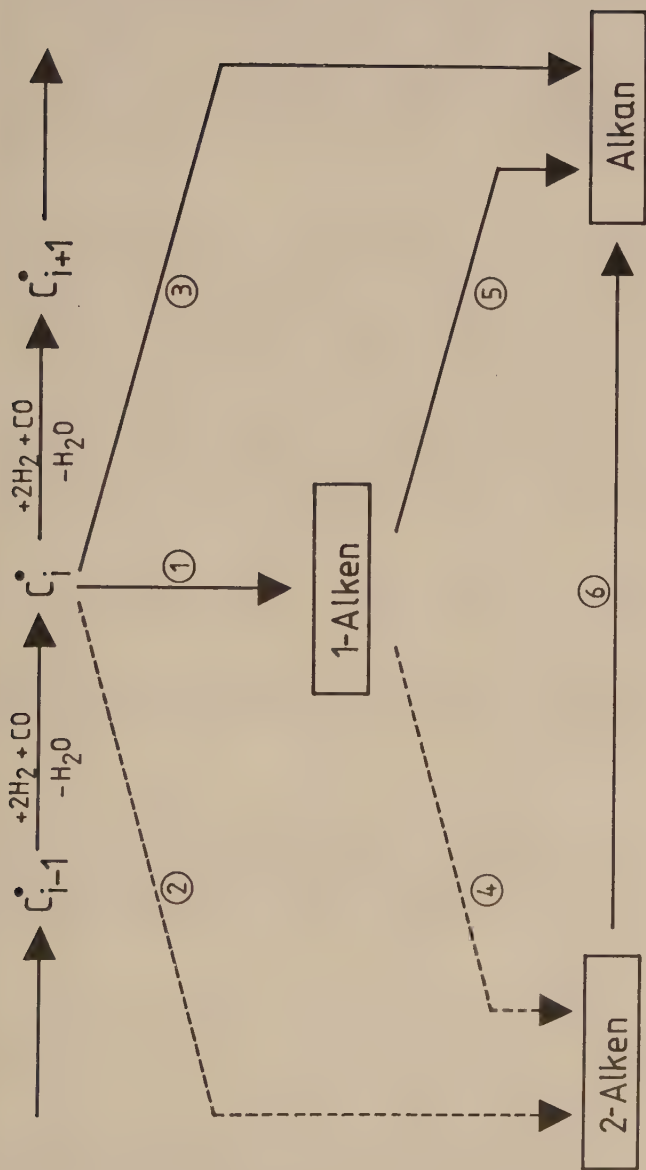


Abbildung 1.2 Vereinfachtes Reaktionsschema für die Folgereaktionen bei der Ablösung von der Katalysatoroberfläche
 C_i - adsorbiertes Molekül mit i C-Atomen

gewissen Anteil von Alkaliverbindungen enthielten, eine besonders hohe Selektivität an sauerstoffhaltigen Verbindungen aufwiesen. Rottig war auch der Erste, der die Ansicht vertrat, daß eine hohe Wasserstoffkonzentration im Synthesegas günstig für die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte ist /45/. So werden bei der Oxy-Synthese bevorzugt wasserstoffreiche Synthesegase eingesetzt. Wurde zunächst mit Träger-Katalysatoren gearbeitet, setzte man später bevorzugt trägerfreie Eisenfällungskontakte ein, die meist auch geringe Mengen an Kupfer enthielten.

Eine Möglichkeit, die Selektivität der O-haltigen Produkte an Eisenkatalysatoren zu steigern, ist deren Vorbehandlung mit NH_3 bei hohen Temperaturen, also eine Nitrierung der reduzierten Eisenkontakte /46,47/. Bevorzugt ist dieser Effekt, der in den frühen fünfziger Jahren am Bureau of Mines in den USA untersucht wurde, an Eisenschmelzkontakten. Als Flüssigphasensynthese wurde dieses, auf nitrierten Katalysatoren basierende Verfahren, bis zur Technikumsreife entwickelt, wobei bei einer Temperatur von 250°C und einem Druck von 2,1 MPa gearbeitet wurde. Es wurde festgestellt, daß bei höheren Raumgeschwindigkeiten und damit niedrigeren Umsätzen höhere Selektivitäten an sauerstoffhaltigen Verbindungen gefunden werden /46/.

Von den "klassischen" Katalysatormetallen besitzt Eisen die größte Tendenz zur Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen, aber auch an Kobalt /48/ und Ruthenium /49/, vor allen Dingen an Rhodium /27,50/ werden nennenswerte Selektivitäten erzielt. Palladium, Iridium und Platin erwiesen sich als weniger gute Katalysatoren für die Bildung von Alkoholen. Bei ihnen kommt es lediglich zur Bildung von Methanol /51/.

Im allgemeinen kann man sagen, daß aktive Katalysatoren für die Bildung von höheren Alkoholen meist aus Metalloxiden oder promotierten Metallen bestehen. Es erscheint fraglich, ob die Anwesenheit reduzierter Metalle für die Bildung solcher Verbindungen notwendig ist, da auch an nicht zu reduzierenden Kontakten Alkohole gebildet werden.

War es schon nicht möglich, für die Bildung der Kohlenwasserstoffe einen allgemeingültigen Mechanismus aufzustellen, so sind die Gegebenheiten bei der Betrachtung der Nebenreaktionen zu sauerstoffhaltigen Produkten noch schwieriger zu interpretieren. Möglicherweise werden, wie bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen, Alkyl-Spezies auf der Oberfläche gebildet. Daraus entsteht durch Insertion eines CO eine sauerstoffhaltige Spezies, die ohne Abspaltung des Sauerstoffmoleküls die Oberfläche verläßt. Andererseits wäre auch denkbar, daß die sauerstoffhaltigen Verbindungen durch eine Wasseranlagerung an Doppelbindungen in der Kohlenwasserstoffkette gebildet werden. Weitere in der Literatur diskutierte

Mechanismen sind die CO-Insertion in eine methanolartige- oder Methoxy-Spezies zur Bildung sauerstoffhaltiger Produkte; die Möglichkeit, daß zwei CO-Moleküle an demselben aktiven Zentrum zu einer C₂O-Spezies reagieren oder die Kondensation von Methanol mit sich selbst oder einem anderen Alkohol im adsorbierten Zustand.

Betrachtet man die Verteilungen von sauerstoffhaltigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffen, so stellt man sehr große Ähnlichkeiten fest. Schulz und Zein el Deen untersuchten die Produktverteilung eingehend /18/. Dabei kam zu Tage, daß zwischen den einzelnen Produktfraktionen enge Analogien bezüglich der Wachstumswahrscheinlichkeit bestehen. Die Autoren konnten zeigen, daß für jede einzelne Produktfraktion wie beispielsweise methylverzweigte Kohlenwasserstoffe oder methylverzweigte Alkohole die Schulz/Flory-Statistik separat gilt. Dies legt die Vermutung nahe, daß alle Produkte zumindestens in ihrem Kettenaufbauschritt über einen einheitlichen Mechanismus gebildet werden.

Ichikawa /50/ reicherte den Synthesegastrom mit Methanol an und konnte an Rhodiumkatalysatoren eine deutliche Steigerung der Ethanol-Selektivität erreichen. Dieses Experiment zeigte, daß Oberflächen-Spezies, die aus Methanol gebildet werden, Ethanol ergeben können. Dieses Experiment bringt natürlich noch keine Erkenntnisse darüber, auf welchem Wege das Methanol an der Reaktion teilnimmt. Es kann sowohl zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid zerfallen, als auch direkt Methoxy-Spezies bilden.

Aufgrund infrarotspektroskopischer Untersuchungen gelangen Deluzarche et.al. /27/ zu dem Schluß, daß auf der Katalysatoroberfläche Spezies existieren, die über den Sauerstoff gebunden sind. CO soll nun in die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem ersten Kohlenstoffatom eingeschoben werden. Die Existenz derartiger Formiat- und Alkoxy-Spezies konnte auch in anderen Arbeiten gezeigt werden /52,53/. Untersuchungen des Adsorptionszustand von Reaktanden und Produkten auf dem Katalysator mittels Infrarotspektroskopie, legen den Schluß nahe, daß jene Katalysatorsysteme für die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte günstig sind, bei denen Kohlenmonoxid verbrückt, also zwei- oder dreifach koordiniert gebunden wird, wodurch die CO-Bindung eine deutliche Schwächung erfährt. Dieser Effekt wird sowohl an alkalisierten Kontakten /54/, als auch bei Rhodiumkatalysatoren /55/ beobachtet. Auf Rhodium ist Kohlenmonoxid in mehreren verschiedenen Arten adsorbiert.

Ein weiteres adäquates Mittel zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen stellen Isotopenmethoden dar. Takeuchi und Katzer /56/ analysierten die Isotopenverteilung von Ethanol, daß katalytisch aus Mischungen von H₂, ¹²C¹⁸O und ¹³C¹⁶O hergestellt worden war. Die einzelnen Isotopenspezies wurden dabei statistisch über das Molekül verteilt gefunden, was einem Kondensations- oder Inserti-

onsmechanismus widersprechen würde, da dabei zumindest eine der CO-Bindungen in der ursprünglichen Form erhalten bleibt und sich dies in der Isotopenverteilung niederschlagen sollte. Es ist jedoch nicht zu entscheiden, ob der Mechanismus über Ketene oder Oxirane wie von Takeuchi und Katzer /56/ vorgeschlagen abläuft, oder ob die Anlagerung von Wasser an die Oberflächencarbene, oder der Austausch von Sauerstoff zwischen sauerstoffenthaltenden Produkten und dem oxidischen Katalysator für die Bildung der Produkte verantwortlich ist.

Ichikawa und Mitarbeiter /57,58/ führten Syntheseveruche an modifizierten Rhodium/SiO₂-Katalysatoren durch. Dabei wurden an mit Ir, Ti, Mn, Zr modifizierten Katalysatoren erhöhte C₂O-Selektivitäten von bis zu 70 % gefunden. Besonders Mn erhöhte die Bildungsgeschwindigkeiten für C₂O-Verbindungen um einen Faktor 10 im Vergleich zum Mn-freien Rh/SiO₂-Katalysator. Allerdings enttäuschten die getesteten Kontakte hinsichtlich ihrer Aktivitäten. Begleitend führten die Autoren IR- und Isotopenuntersuchungen /59,60/ durch. Darauf aufbauend postulierten sie die Bildung einer Acetyl-Gruppe durch CO-Insertion in eine Oberflächenkohlenstoffbindung als den zentralen Reaktionsschritt. Die guten Selektivitäten bei Vorhandensein der Promotormetalle, wie beispielsweise Mn oder Ti werden auf die Ausbildung verbrückter CO-Spezies zwischen Rh und Promotor zurückgeführt. Weiterhin vermuten die Autoren die Existenz von Rh-Agglomeraten auf dem Träger, während die Promotormetalle dispers verteilt sein sollen. Mit Fe soll Rh legierungsähnliche Cluster bilden (ähnlich wie Pd-Ag oder Cu-Ni), die aus geometrischen Gründen die Bildung der oben postulierten "multibridged"-Chemisorption ausschließen.

1.3 Wissenschaftlicher Hintergrund, Zielsetzung der Arbeit

Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf der Basis von Eisen und Mangan waren in den vergangenen Jahren wiederholt Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten. Mangan bzw. Manganoxyd in Eisenkatalysatoren wurde dabei mit dem Ziel eingesetzt, bevorzugt niedermolekulare olefinische Produkte zu erhalten /61,62/.

Während der reduktiven Aktivierung derartiger Fe/Mn-Fällungskatalysatoren treten ebenso Veränderungen in der Phasenzusammensetzung der Kontakte ein, wie während der eigentlichen FT-Synthese. Diese Veränderungen werden durch die angewandten Versuchsbedingungen und die eingesetzten Metallkonzentrationen beeinflusst. Die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren variiert mit diesen Veränderungen in einem weiten Bereich.

Vor diesem Hintergrund ergaben sich für die vorliegende Arbeit folgende Untersuchungsziele:

- o Ein bereits gut charakterisierter Fe/Mn-Katalysator, der ein Fe/Mn-Verhältnis von ca. 1:1 aufwies, sollte durch Dotierung mit verschiedenen Metallen modifiziert werden.
- o Von besonderem Interesse waren die Selektivitäten der kurzketigen Olefine, sowie der sauerstoffhaltigen Produkte. Bei der Auswahl der Promotormetalle sollte deshalb versucht werden, diejenigen Metalle einzusetzen, die die sauerstoffhaltigen Verbindungen in besonderem Maße bevorzugen. Auf Grund bekannter Daten aus der Literatur wurden die Metalle Rhodium, Lanthan und Kupfer als Promotoren ausgewählt. Die Einflüsse der Dotierungen auf die katalytische Aktivität und die Selektivität sollten untersucht werden.
- o Da das Verhalten der Katalysatoren in entscheidendem Maße von den im Reaktionsraum vorliegenden Partialdrücken der Edukte und Produkte, und damit vor allem vom eingestellten Umsatzgrad abhängt, mußte eine Syntheseapparatur entwickelt werden, die durch geeignete Maßnahmen den Umsatzgrad auf einem definierten Niveau konstant halten konnte, auch wenn sich die Aktivitäten der getesteten Katalysatoren unterschieden oder zeitlich veränderten.
- o Die Veränderungen im Selektivitäts- und Aktivitätsverhalten der Katalysatoren mit unterschiedlichen Umsatzgraden sollten untersucht, und wenn möglich durch mathematische Beziehungen beschrieben werden.
- o Da erwartet wurde, daß die Selektivitäten der sauerstoffhaltigen Produkte durch hohen Synthesedruck erhöht werden, mußte die experimentelle Ausrüstung dahingehend entwickelt werden, daß Betriebsdrücke von bis zu 10 MPa realisiert werden konnten. Der Einfluß unterschiedlicher Synthesedrücke auf die katalytischen Eigenschaften der getesteten Katalysatoren sollte untersucht werden.
- o Die Veränderungen, die die Katalysatoren bei ihrem Einsatz in der Synthese erfahren sollten durch geeignete Untersuchungsmethoden (XRD, XPS) quantifiziert werden, indem die Katalysatoren vor und nach der Synthese untersucht wurden.
- o Da erwartet wurde, daß die Veränderungen in den ersten Stunden der Synthese besonders stark sind und bevorzugt in der Oberfläche ablaufen, sollten die Katalysatoren in "In-Situ"-Experimenten im XPS-Spektrometer

untersucht werden. Dabei waren die zeitlichen Veränderungen in der Katalysatoroberfläche zu erfassen.

Übergreifendes Ziel der Arbeit war es, Zusammenhänge zwischen den auftretenden Oberflächen- und Volumenstrukturen und dem katalytischen Verhalten zu finden. Dabei sollten die Einflüsse der unterschiedlichen Promotoren auf den Katalysator selbst, als auch auf das Syntheseverhalten charakterisiert werden.

Literatur

Kapitel 1

1. Sabatier P., Senderens J.D.; C.R.Acad.Sci., 134 (1902), 514.
2. Fischer F., Tropsch H.; Brennst.Chem., 4 (1923), 276.
3. Fischer F., Tropsch H.; DRP 484337 (1925).
4. Wenzel W.; Angew.Chem., 20 (1948), 225.
5. Dry M.E.; Chemtech, 12 (1982), 744.
6. Anderson R.B., "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press; Orlando/Florida, London 1984.
7. Schulz H., Cronje J.H.; "Kohle, Fischer-Tropsch-Synthese" in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd.14, 4.Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1977.
8. Dry M.E., Shingles T., Boshoff L.J.; J.Catal. 25 (1972), 99.
9. Richter B., Diplomarbeit, Ruhr-Universität, Bochum 1984.
10. Caldwell L., van Vuuren D.S., Chem.Eng.Sci., 41 (1986), 89.
11. Fischer F., Tropsch H.; Brennst.Chem., 7 (1926), 97
12. Anderson R.B.; in "Catalysis" (Emmett P.H., Ed), Vol.4, Reinhold, Princeton, New Jersey 1956.
13. Storch H.H., Golumbic N., Anderson R.B.; "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", J.Wiley & Sons, New York 1951.
14. Kölbel H., Ruschenberg E.; Brennst.Chem., 35 (1954), 161.
15. Blyholder G., Neff L.D.; J.Phys.Chem. 70 (1966), 893.
16. Pichler H., Buffleb H.; Brennst.Chem., 22 (1940), 651.
17. Sternberg A.W., Wender J.; J.Proc.Intern.Conf.Coordin.Chem.; London, 1959, 53.
18. Schulz H., Zein el Deen A.; Fuel.Proc.Techn., 1 (1977), 31.
Fuel.Proc.Techn., 1 (1977), 45.
19. Biloen P., Helle J.N., Sachtler W.M.H., J.Catal. 56 (1979), 249.
20. Dwyer D.J., Somorjai G.A.; J.Catal. 56 (1979), 249.
21. Araki M., Ponc V.; J.Catal., 44 (1976), 439.
22. Brady R., Pettit R.; J.Am.Chem.Soc., 102 (1980), 6181.
23. Ponc V.; Catal.Rev.Sci.Eng., 18 (1978), 151.

24. Pichler H., Schulz H., Elstner M.;
Brennst.Chem. 48 (1967), 78.
25. Pichler H., Schulz H.; Chem.Ing.Techn., 42 (1970), 1102.
26. Blyholder G., Emmett P.H.; J.Phys.Chem., 63 (1959), 962;
J.Phys.Chem., 64 (1960), 470.
27. Deluzarche A.; Hindermann J.P., Kieffer P., Cressely J., Kiennemann A.;
Bull.Soc.Chim.France (1982) II-329.
28. Schulz G.V.; Z.Phys.Chem., B29 (1935), 299.
29. Flory P., J.Am.Chem.Soc., 58 (1936), 1877.
30. König L., Gaube J.; Chem.Ing.Techn., 55 (1983), 14.
31. Satterfield C.N., Stenger H.G.;
Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., 23 (1984), 26.
32. Malessa R.; Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1985.
33. Novak S., Madon R.J., Suhl H.; J.Catal., 77 (1982), 141.
34. Dry M.E.; Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 15 (1976), 282.
35. Atwood H.E., Bennett C.O.; Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., 18 (1979), 163.
36. Zein el Deen A., Jakobs J., Baerns M.;
Ger.Chem.Eng., 2 (1979), 139.
37. Satterfield C.N., Stenger H.G.;
Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., 23 (1984), 2624.
38. Dixit R.S.; Dissertation, Illinois Institute of Technology, Chicago 1980;
zitiert nach: Müller K.; Dissertation, Technische Universität, Berlin 1986.
39. Huff G.A., Satterfield C.N.;
Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., 23 (1984), 696.
40. Nettelhoff H., Kokuun R., Ledakowicz S., Deckwer W.D.; Chem.Ing.Tech., 56
(1984), 638.
41. Müller K., Dissertation, Technische Universität, Berlin 1986.
42. Bub G., Baerns M., Bössemeier B., Frohning C.;
Chem.Eng.Sci., 35 (1980), 348.
43. Heckel H., Martin F., Roelen O.; Ruhrchemie AG; DBP 902851 (1943).
44. Rottig W.; Ruhrchemie AG; DBP 897698 (1948).
45. Rottig W.; Ruhrchemie AG; DBP 923127 (1970).
46. Schlesinger M.D., Benson H.E., Murphy M.E., Storch H.H.; Ind.Eng.Chem., 46
(1954), 1322.
47. Anderson R.B., Schultz I.F., Seligman B., Hall W.K., Storch H.H.;
J.Am.Chem.Soc., 72 (1950), 3502.

48. Gall D., Gibson E.J., Hall C.C.; J.Appl.Chem., 2 (1952), 371.
49. Kellner C.S., Bell A.T.; J.Catal., 71 (1981), 288.
50. Ichikawa M.; Chemtech, 1982, 674.
51. Poutsma M.L., Elek L.F., Ibarbia P.H., Risch A.P., Rabo J.A.; J.Catal., 52 (1978), 157.
52. Ueno A., Onishi T., Tamaru K.; Trans.Faraday Soc., 66 (1970), 756.
53. Zhang B.H., Schrader G.L.; J.Catal., 95 (1985), 325.
54. Poels E., Faraday.Disc.Chem.Soc., 72 (1981), 194.
55. Rice C.A., Worley G.D., Curtis C.W., Guin J.A., Tarrer A.R.; J.Chem.Phys., 74 (1981), 6487.
56. Takeuchi A., Katzer J.R.; J.Phys.Chem., 86 (1982), 2438.
57. Fukushima T., Ichikawa M.; Matsushita S., Tanaka K., Saito T.; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1985, 1209.
58. Fukushima T., Arakawa H., Ichikawa M.; J.Phys.Chem. 89 (1985), 4440.
59. Fukushima T., Arakawa H., Ichikawa M.; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1985, 729.
60. Ichikawa M., Fukushima T.; J.Phys.Chem., 89 (1985), 1564.
61. Bössemeier B., Frohning C.D., Cornils B.; Hydrocarbon Process., 55 (1976), 101.
62. Maiti G.C., Malessa R., Baerns M.; Appl.Catal., 5 (1983), 151.

2. Katalysatorentwicklung und katalytisches Verhalten

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuche zur Katalysatorentwicklung dargestellt. Zunächst werden die benutzten Versuchsapparaturen beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der Versuche dokumentiert. Eine Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zu bekannten Literaturbefunden beschließt das Kapitel.

2.1 Versuchsaufbau

2.1.1 Katalysatorfällung

Fällungskatalysatoren werden durch Vereinigung einer Metallsalzlösung (Nitrate, Sulfate etc.) und einer Fällungsmittellösung (Na_2CO_3 -Lsg., NH_4OH , H_2O_2 , organische wie z. b. Urotropin etc.) erhalten. NH_4OH und H_2O_2 in Verbindung mit Nitratlösung bieten sich besonders an, da keine störenden, unflüchtigen Fremdionen in den Katalysator eingebracht werden.

Eine Fällung kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen /1/. Die diskontinuierliche Fällung, das heißt Zugabe der Metallsalzlösung zum Fällungsmittel oder umgekehrt und filtrieren nach einer gewissen Zeit, bietet den Vorteil einer sehr einfachen Handhabung, hat jedoch den Nachteil, daß die Fällungsbedingungen (pH-Wert, Konzentrationen etc.) während der Fällung nicht konstant sind und es auf dieser Weise zu Inhomogenitäten im Niederschlag kommen kann. Die halbkontinuierliche Fällung, das heißt das gleichzeitige Zusammengießen von Fällungsmittel und Metallsalzlösung in ein Gefäß, gewährleistet zwar konstante Fällungsbedingungen, jedoch kann es hier ebenso wie bei der diskontinuierlichen Fällung zu Alterungseffekten durch langes oder unterschiedliches Verbleiben des Niederschlags in der Lösung kommen. Bei der kontinuierlichen Fällung werden die Reaktanden kontinuierlich in einem Reaktionsgefäß vereinigt, die entstehende Suspension abgeleitet und auf einem Filter getrennt. Obwohl der apparative Aufwand relativ hoch ist, bietet sie den Vorteil bekannter und konstanter Reaktionsbedingungen, das heißt, es treten im Fällungsgefäß keine örtlichen und zeitlichen Konzentrationsgradienten auf. Nicht reproduzierbare Alterungseffekte treten auf Grund des konstanten Verweilzeitverhaltens nicht auf.

Die apparative Realisierung der kontinuierlichen Fällung in dieser Arbeit ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. In den Behältern B1 und B1' werden die beiden Lösungen vorgelegt. Sie werden von der Pumpe P in die Überlaufgefäße B2 bzw. B2' gepumpt, in denen ein konstantes Flüssigkeitsniveau gehalten wird. Der Flüssigkeitsstrom zum eigentlichen Fällungsreaktor wird über die Ventile V1 und

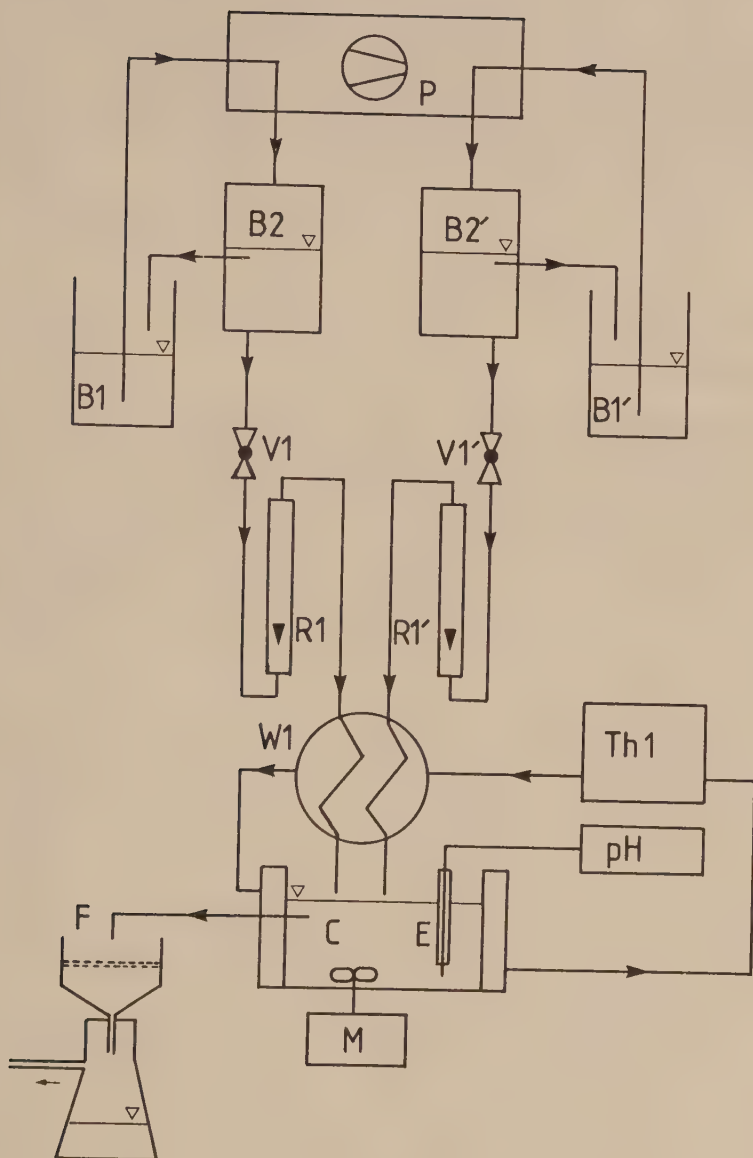


Abbildung 2.1 Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung von Fällungskatalysatoren

V1' eingestellt und von den Rotametern R1 und R1' angezeigt. Im Wärmetauscher W1 werden die wässrigen Lösungen auf Reaktionstemperatur erwärmt, gelangen sodann in den Reaktor C, der über einen Thermostatisiermantel ebenfalls auf Reaktionstemperatur erwärmt worden ist. Der Inhalt des Reaktors wird über den elektromagnetischen Rührer M kontinuierlich durchmischt. Die entstehende Suspension auf den Filter F geleitet und dort sofort abgenutscht und gewaschen. Über die Elektrode E und das pH-Meter P besteht die Möglichkeit den pH-Wert im Reaktor zu kontrollieren.

2.1.2 Syntheseanlage

- Gasversorgung

Die Gasversorgungsanlage ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Sie versorgt die Versuchsanlage mit den Gasen Synthesegas, Wasserstoff und Argon. Die Versorgungseinrichtungen für Wasserstoff und Argon sind analog aufgebaut. Die Behälter B3 - B6 stellen Stahlflaschen mit den entsprechenden Gasen dar. Die Gase gelangen jeweils über die Ventile V3 - V6 zu Flaschenwechselanlagen (V9 - V16), die es ermöglichen, während des Betriebes Gasflaschen zu wechseln und die entsprechenden Versorgungsleitungen zu entlüften. Wasserstoff und Argon werden über die Druckminderer V27 und V29, sowie die Absperrventile V28 und V30 in die Anlagenteile entlassen.

Für das Synthesegas in den Behältern B1 und B2 existiert eine analoge Flaschenwechselanlage wie für Wasserstoff und Argon. Nach der Entspannung über den Druckminderer V19 gelangt das Gas zu einem elektromagnetischen Sicherheitsventil V20 und dem Absperrventil V21. An diesem Punkt besteht die Möglichkeit das Synthesegas mit einem Druck von ca. 2 MPa zu entnehmen. Mit diesem Druck gelangt das Gas über den Filter F1 zum Kompressor K1 und wird dort auf einen Druck, der ca. 0,5 MPa über dem benutzten Synthesedruck liegt, komprimiert. Die Manometer PIC1 und PIC2 zeigen den Druck vor und hinter der Kompressoreinheit an. Das Ventil V22 stellt ein Rückschlagventil dar und schützt den Niederdruckteil der Gasversorgungsanlage. Um die Druckstöße des Kompressors abpuffern zu können, wurde der Behälter B7 installiert. Das Gas kann über die Ventile V23 bis V25 entweder durch diesen Pufferbehälter oder im Bypass daran vorbeigeleitet werden. V26 stellt das Absperrorgan der eigentlichen Hochdrucksynthese dar. Das Manometer PIC2 ist mit einem potentiometrischen Ferngeber ausgerüstet und meldet den anliegenden Druck an das Steuersystem weiter.

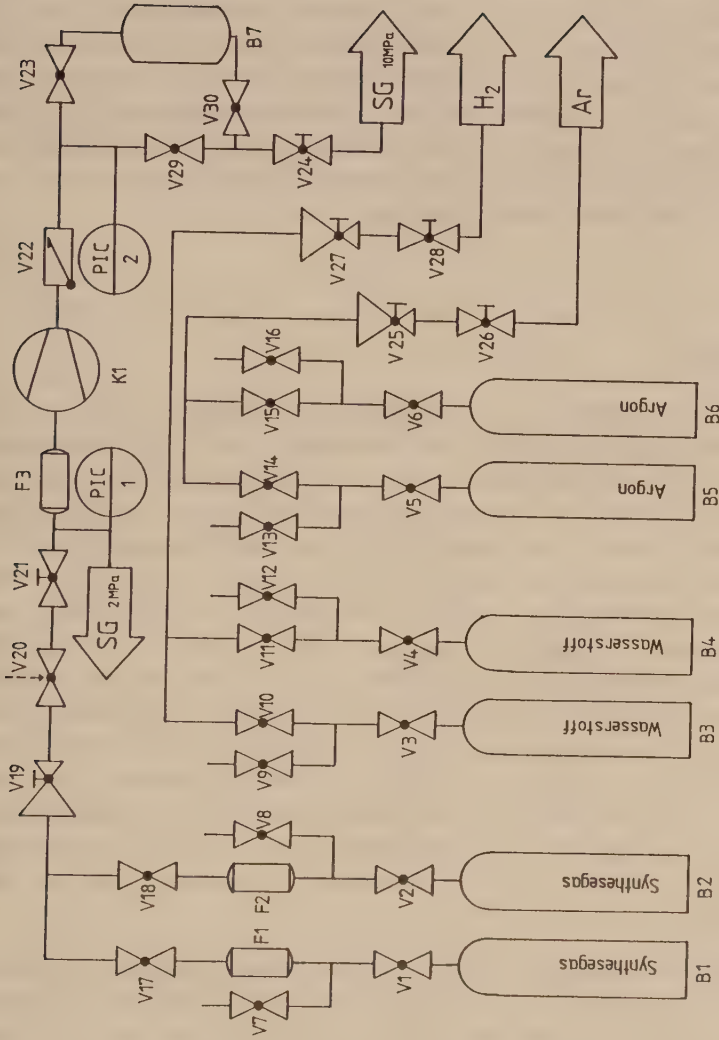


Abbildung 2.2 Apparatur zur Gasversorgung und Gasverteilung

- Katalysatorvorbehandlung

Die Apparatur zur Katalysatorvorbehandlung (Tempern und Reduzieren) ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Wasserstoff und Argon werden aus der Gasversorgungsanlage entnommen und gelangen über die Absperrventile V1 und V3 zu den Dosierventilen V2 und V4. Die dort eingestellten Gasströme werden über die Rotameter R1 und R2 angezeigt und gelangen über Ventil V5 in den Reaktor C, der sich in einem Ofengehäuse D befindet. Der Druck vor der Katalysatorschüttung wird über das Manometer P11 angezeigt. Die Gase verlassen das Reaktorsystem über das Ventil V6. Das federbelastete Ventil V7 dient dem Schutz der Rotameter und der Manometer vor Beschädigungen durch Überdrücke.

- Hochdrucksynthese

Die Apparatur zur Durchführung der Syntheseveruche wird in Abbildung 2.4 gezeigt. Die Anlage kann wahlweise von Synthesegas oder Argon durchströmt werden. Zur Umschaltung der beiden Gase dient das Dreiwegeventil V2. Die Argonzuleitung wird durch das Rückschlagventil V1 vor dem hohen Druck in der Synthesegasleitung geschützt. Der Druckminderer V3 und die Manometereinheit PIC1 dienen dazu den Druck vor den Flowcontrollern konstant zu halten und noch verbleibende Druckschwankungen, die die diskontinuierliche Arbeitsweise des Kompressors verursacht, auszugleichen. Mit den Ventilen V4, V5 und V6 kann der für die gewählten Betriebsbedingungen optimale Kanal der Flowcontroller gewählt werden. Die Flowcontroller-Einheit ist für drei verschiedene Durchflußbereiche ausgelegt. Sensor X1 und elektrisches Ventil V7 werden für Volumenströme von 0 - 6 Nl/h, X2/V8 für 0 - 30 Nl/h, X3/V9 für 0 - 60 Nl/h benutzt. Über die Vorheizstrecke C1 und das Ventil V10 gelangen die Gase in den beheizten Reaktor. Das Manometer P11 zeigt den anliegenden Synthesedruck. Das Gas verläßt das Reaktorsystem über Ventil V11. Die nachfolgenden Rohrleitungen sind bis zur Entspannung durch TIC3 beheizt.

Für die Reaktionsgase stehen wahlweise zwei verschiedene Kondensationsstrecken zur Verfügung. Die Strecke V13, A1 (V = 500 ml) und V15 stellt eine einstufige Kondensation dar, die bei Kühlwassertemperatur (ca. 280 K) betrieben wird. Für genauer zu bilanzierende Versuche steht die Strecke über V12, A2 (75 ml) und A3 (50 ml) und V18 zur Verfügung. Die Temperatur im Kondensationsbehälter A2 kann über eine separate elektrische Heizung eingestellt werden. Der Behälter A3 ist mit einer Wasserkühlung ausgerüstet (ca. 280 K). Die doppelte Auslegung der Kondensationsstrecke ermöglicht es verschiedene Zeitabschnitte zu bilanzieren.

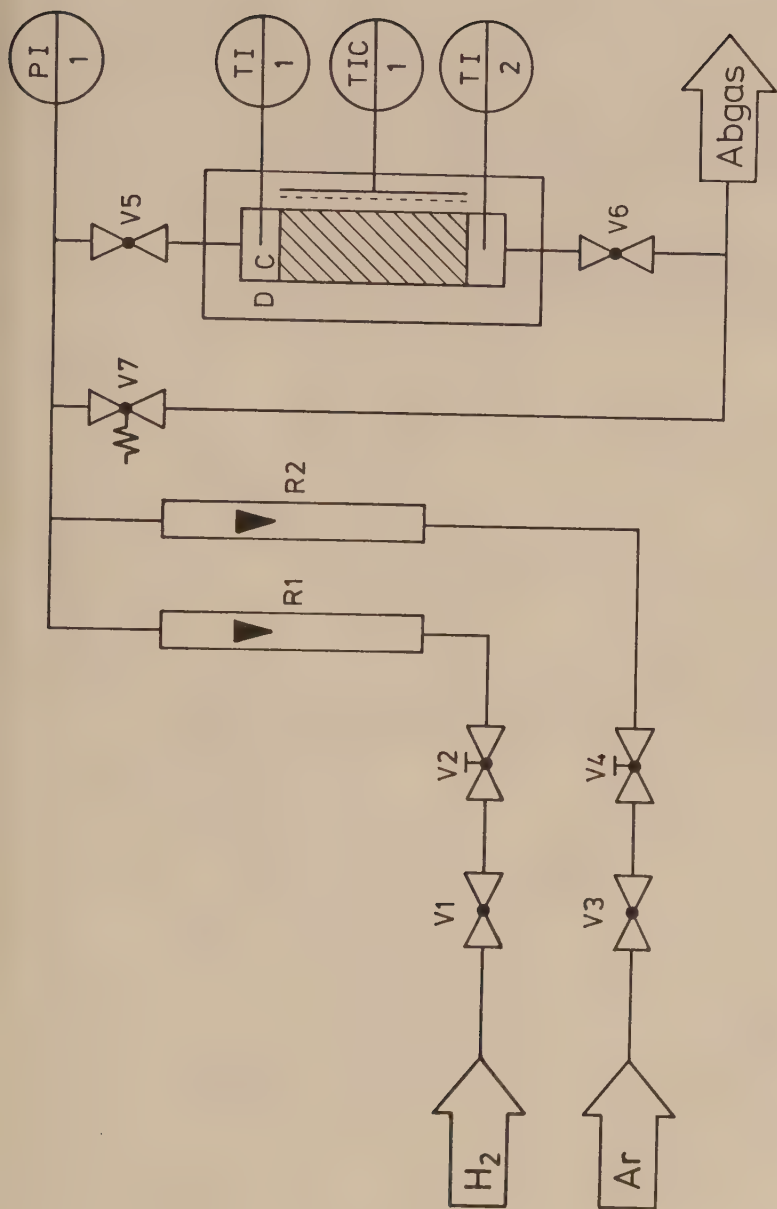


Abbildung 2.3 Apparat zur thermischen und reduktiven Vorbehandlung der Katalysatoren

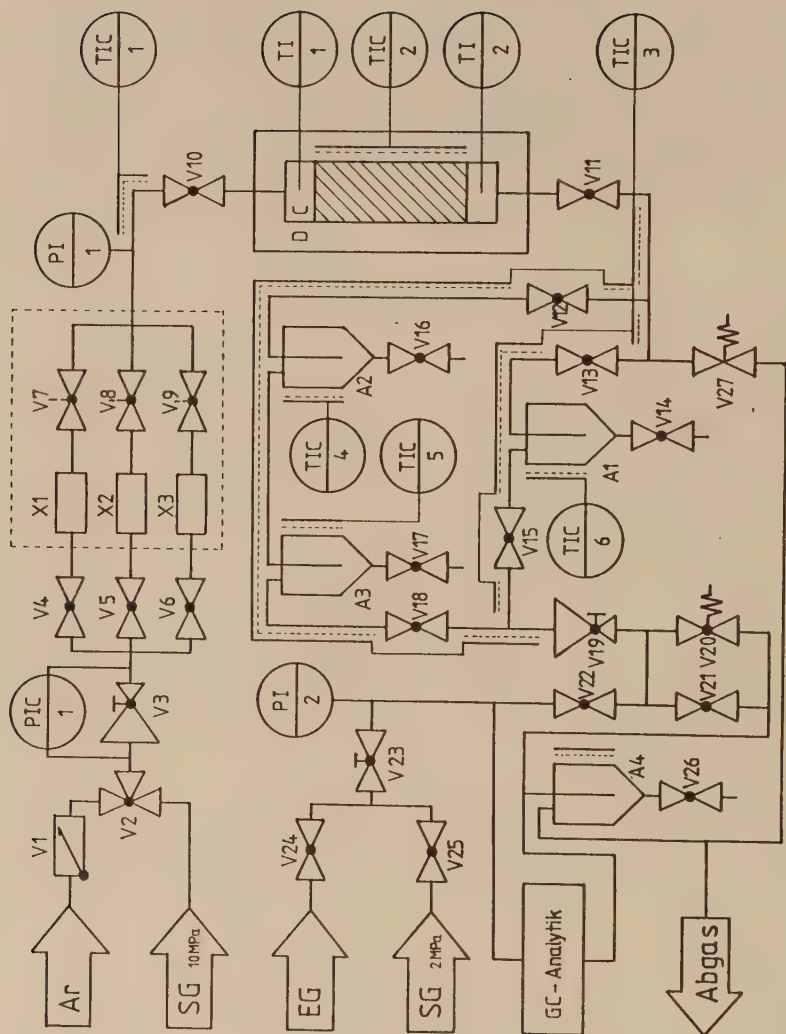


Abbildung 2.4 Apparat zur Durchführung der Hochdrucksyntheseversuche

ohne das ein Druckverlust, ein Austritt von Synthesegas oder eine Unterbrechung des Synthesegasstromes auftritt. Die Ventile V14, V16 und V17 dienen der Kondensatentnahme, die gefahrlos mittels eines Druckschleusenbehälters durchgeführt werden kann. Über das Ventil V19 werden die Reaktionsgase entspannt und gelangen zur Analytik. Das federbelastete Überströmventil V20 schützt die Analytik vor Überdrücken. Die Ventile V23 - V25 ermöglichen es Kalibrier-gase bekannter Zusammensetzung oder frisches Synthesegas zur Analytik zu leiten, um Kontroll- und Kalibriermessungen durchführen zu können. Während der Kontroll- und Kalibriermessungen strömen die Reaktionsgase über V21 direkt zum abschließenden Abscheider A4, der bei 193 K die noch verbliebenen Kohlenwasserstoffe von C_{10} - C_{19} auffängt. Das Überströmventil V27 sichert die gesamte Anlage gegen Überdruck ab.

- Festbettrohrreaktor

Das Reaktorsystem besteht aus einem Rohrreaktor, Heizbändern, Thermoelementen, einem Ofengehäuse, zwei Ventilen sowie Rohr und elektrischen Anschlüssen.

Der eigentliche Rohrreaktor, der von oben nach unten durchströmt wird, ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Es handelt sich um einen zylindrischen Festbettreaktor, aus hochlegiertem wasserstoffbeständigem Spezialstahl (Werkstoff-Nr.: 1.4988). Im unteren Teil weist der Reaktor einen größeren Durchmesser auf. Am oberen Ende dieser Erweiterung befindet sich ein Stahlgeflecht. Auf dieses Stahlgeflechtes wird die Katalysatorschüttung aufgebracht. Darunter befindet sich ein inertes Material, z.B. Quarzglaskugeln, in dem sich Katalysatorabrieb oder ähnliches absetzen soll. Der Reaktor wird oben und unten mit Deckeln verschlossen, die mit jeweils sechs Schrauben befestigt werden. Die Abdichtung erfolgt dabei über eine Dichtlippe im Deckel, die einen Kupferdichtring in eine Nute im Reaktorkörper quetscht. Die Deckel sind mit jeweils zwei Bohrungen versehen, an die über spezielle Schraubadapter, Thermoelementeinführungen und Gasanschlüsse angeschlossen werden können. Die Thermoelementeinführungen sind so angebracht, daß die Temperatur immer genau in der Reaktorachse gemessen wird. Ein Thermoelement kann von oben zum unteren Ende der Katalysatorschüttung, ein anderes von unten bis zur Katalysatorschüttung, vorgeschoben werden. Sie sind frei beweglich, sodaß das axiale Temperaturprofil im Reaktor bestimmt werden kann. Die Beheizung des Reaktors erfolgt über Heizbänder, die außen zusammen mit einem Thermoelement auf den Reaktorkörper aufgewickelt werden. Reaktor und Heizung befinden sich zusammen mit Isoliermaterial in einem Ofengehäuse. In diesem Gehäuse sind Aus-sparungen für die Gasanschlüsse und die elektrischen Verbindungen vorhanden. Die

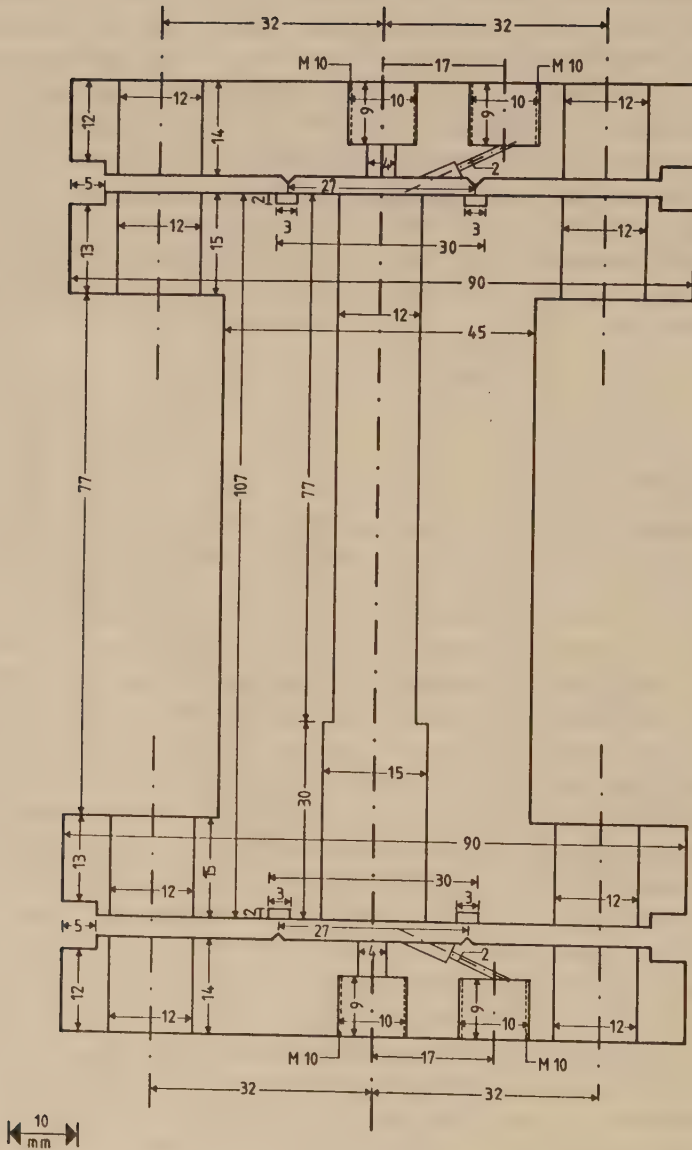


Abbildung 2.5 Festbettrohrreaktor aus wasserstoffbeständigem V4A Stahl (W.Nr. 1.4988)

Ventile der Gasanschlüsse sind so angebracht, daß sie sich außerhalb des Ofengehäuses befinden. Alle Verbindungen sind mit Kupplungen versehen, sodaß es jederzeit möglich ist, daß Reaktorsystem von der restlichen Apparatur zu trennen, ohne daß Luft in das Reaktionssystem gelangt.

- Kreislaufreaktor

Da Produkte der Fischer-Tropsch-Reaktion aktive Oberflächenplätze belegen können und bei unterschiedlichen Umsatzgraden unterschiedliche Reaktandenpartialdrücke vorliegen, ist zu erwarten, daß das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten von FT-Katalysatoren vom eingestellten Umsatzgrad an CO und H₂ abhängig ist. Besonders im Bereich kleiner Umsatzgrade sind starke Abhängigkeiten z.B. bezüglich des Olefin/Paraffin-Verhältnisses oder der sauerstoffhaltigen Komponenten bekannt /2/. Um derartige Abhängigkeiten beschreiben zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit Versuche in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor durchgeführt.

Der Kreislaufreaktor wurde an die Stelle des oben beschriebenen Festbettrohrreaktors in die Syntheseapparatur eingebaut. Alle weiteren Anlagenteile wurden unverändert gelassen. Bei dem Reaktor handelt es sich um einen gradientenfreien Kreislaufreaktor mit internem Gaskreislauf /3/. Die Durchmischung erfolgt durch eine über einen Magnetantrieb bewegte Turbine im unteren Teil des Reaktors. Der Reaktorkörper besteht aus Weicheisen, das nur eine vernachlässigbare katalytische Aktivität aufweist /4/. Der Reaktor wird von außen über eine elektrische Heizhaube beheizt. Die Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung des Reaktors.

- Elektronisches Meß- und Regelungssystem

Die zentrale Berechnung, Steuerung und Synchronisation sämtlicher Vorgänge erfolgt über ein elektronisches Meß- und Regelsystem, welches in Abbildung 2.7 als Blockschaltbild dargestellt ist.

Herzstück dieses Meß- und Regelsystems stellt ein Kleinrechner (Herst. Apple, Typ II+) mit 64 KB Speicherkapazität dar. Durch Zusatzbausteine und Interfaces ist der Rechner mit dem Rest der elektronischen Steueranlage gekoppelt.

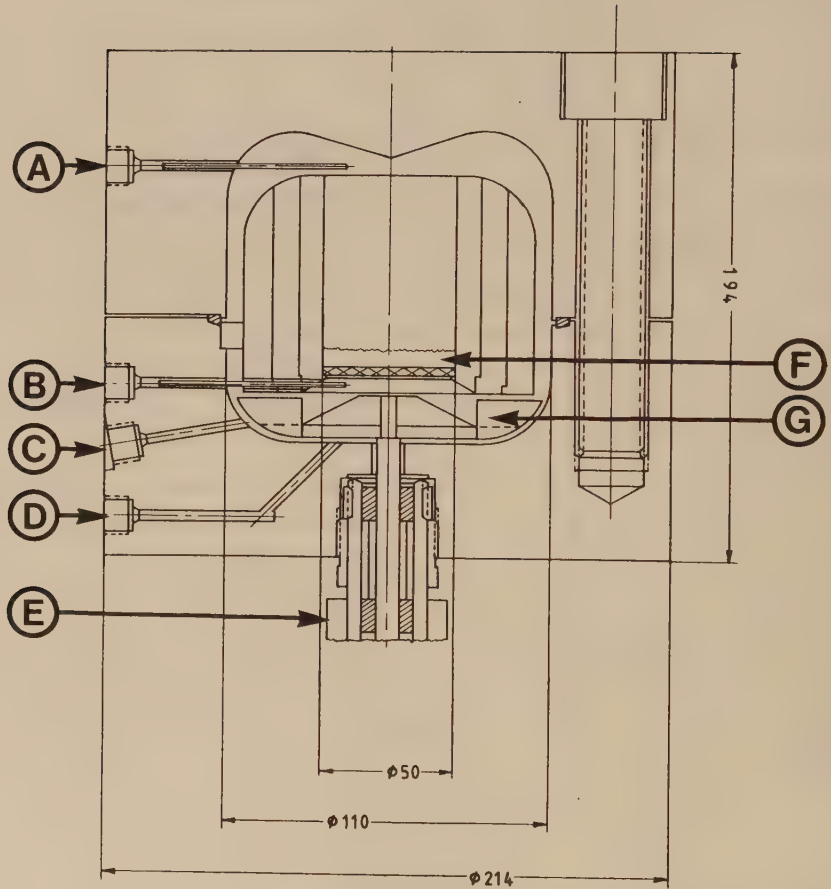


Abbildung 2.6 Gradientenfreier Kreislaufreaktor mit internem Gaskreislauf
A - obere Thermoelementeinführung
B - untere Thermoelementeinführung
C - Gaseinlaß
D - Gasauslaß
E - elektrischer Antrieb mit Magnetkupplung
F - Katalysator
G - Turbine

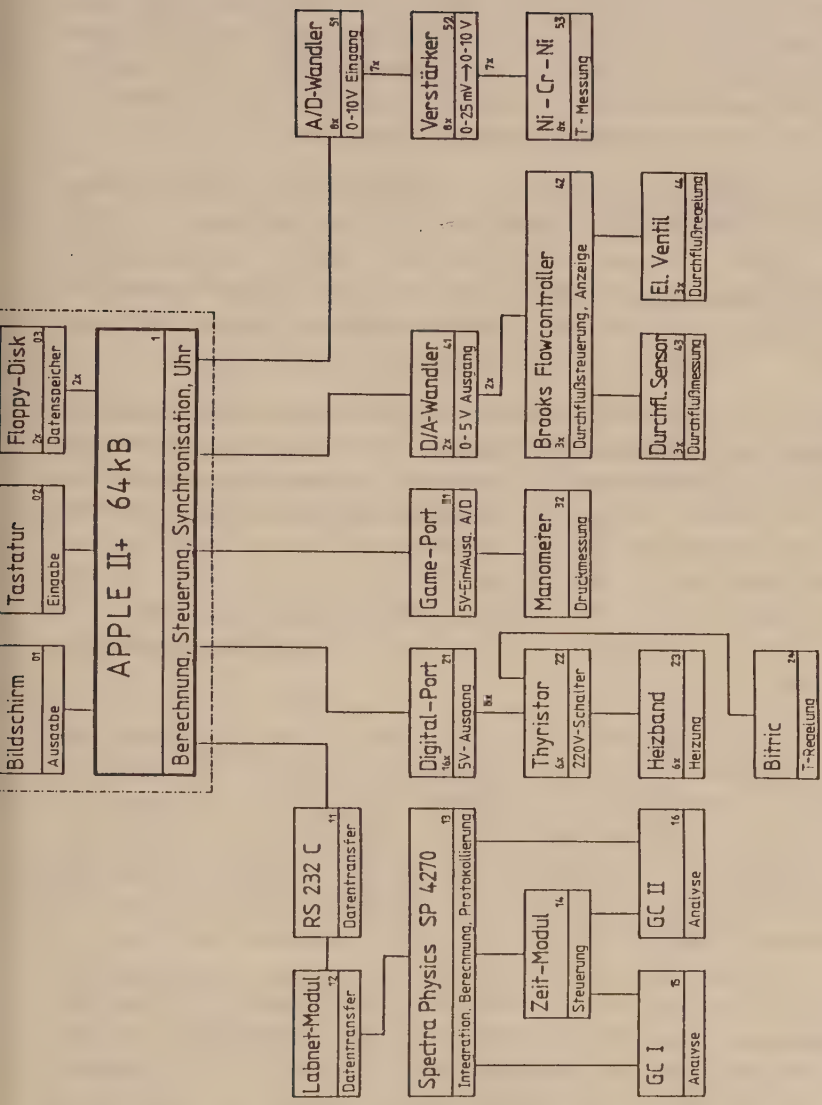


Abbildung 2.7 Blockschaltbild des elektronischen Meß- und Regelsystems

Um die analytischen Daten aufnehmen zu können, besteht eine Verbindung über zwei Interfaces (11, 12) zum Integrator SP 4270 (13), der die Rohdaten der beiden Gaschromatographen (15, 16) und die Steuerung der zeitlichen Abläufe dieser Gaschromatographen (14) übernimmt. Die Rohchromatogramme werden von einem internen 16 KB Computer im Integrator (13) ausgewertet und in ein komplettes Analysenprotokoll umgerechnet, welches über die Schnittstellen zum Computer (1) gelangt und auf den Diskettenlaufwerken (3) gespeichert wird.

Die Blöcke 21 - 24 und 51 - 53 dienen zur Ansteuerung der Heizung im System. Über den für 16 Kanäle ausgelegten Digitalport (21) kann der Rechner 5 V TTL-Spannungen abgeben. Diese 5 V Spannungen steuern optoelektronische Thyristoren (22). Diese sind wiederum in der Lage 220 V Wechselspannung bei einem Strom von bis zu 25 Ampere zu schalten und damit die Heizungen der Anlage zu betreiben.

Um Heizungen steuern zu können, müssen die vorliegenden Temperaturen dem Rechner bekannt sein. Die Temperaturen werden an den verschiedenen Meßorten mit Hilfe von Ni-Cr-Ni-Thermoelementen (53) gemessen, die Spannungen im mV Bereich abgeben. Da der Rechner derartig kleine Spannungen nicht verarbeiten kann, werden die Thermospannungen von einem Verstärker (52) um den Faktor 400 verstärkt, sodaß Spannungen im Bereich von 0 - 10 V vorliegen, die den A/D-Wandlern 51 zugeführt werden. Hier wird aus dem anliegenden Spannungswert ein entsprechendes 12 Bit Digitalwort generiert, welches der Rechner unmittelbar verarbeiten kann.

Die Blöcke 41 - 44 dienen der Kontrolle und Regelung des Synthesegasstromes durch die Anlage. Um den Umsatzgrad beeinflussen zu können, ist der Rechner in der Lage den Synthesegasstrom zu verändern. Dazu gibt er über den D/A-Wandler (41) eine 0 - 5 V Spannung an die Flow-Controller-Einheit (42) weiter. Die Durchflusssensoren (43) erzeugen ebenfalls ein 0 - 5 V Signal, dessen Wert dem Massenstrom des Gases proportional ist. Eine Komparatorschaltung, der Flowcontrollereinheit (42) vergleicht nun die beiden anliegenden Spannungen und verändert die Steuerspannung und damit die Stellung der elektrischen Ventile (44) solange, bis das dem Gasdurchsatz entsprechende Spannungssignal mit dem vom Rechner abgegebenen Steuersignal identisch ist. Insgesamt verfügt die Anlage über 3 Sensor-Ventileinheiten, die jeweils für einen anderen Volumenstrombereich einsetzbar sind. Über Block 31 und 32 wird der Synthesegasdruck sowohl in der Gasversorgung, als auch in der Syntheseapparatur gemessen und dem Rechner mitgeteilt.

- Analytik

Die Analytik gliedert sich in drei Teile, die analog zu den erhaltenen Produktfraktionen aufgebaut sind. Das gesamte analytische System, einschließlich der Kalibrier- und Berechnungsmethoden, ist mehrfach beschrieben worden [2,5,6/], so daß hier auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet wird.

Die Gase Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Argon und die Kohlenwasserstoffe $C_1 - C_4$, werden "on-line" in Abständen von 2 - 3 h auf einem Viersäulengaschromatographen (Carle Instruments Typ AGC 111-H, HTS-Pd-Permeationszelle) mit TCD-Detektor analysiert.

Die erhaltene wässrige Produktphase wird auf einem Gaschromatographen (Perkin-Elmer Sigma 2B) mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert, wobei die Trennung auf einer Stahlkapillarsäule (2,5 m Porapak S) erfolgt.

Die erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstofffraktionen werden auf einer Glaskapillarsäule (100 m OV 101) getrennt und mittels eines FID detektiert. Für dieses Gerät steht, abweichend von den oben zitierten Quellen, ein Injektorblock mit Split und Septumpülung zur Verfügung.

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Katalysatorherstellung

Als Katalysatorgrünkorn diente ein durch kontinuierliche Fällung hergestellter Fe/Mn-Katalysator mit einem Fe/Mn-Molverhältnis von 50:50. Die kontinuierliche Fällung wurde mit der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Apparatur vorgenommen. Die Metalle wurden in Form der Nitrate eingesetzt. Eine 10 %-ige wässrige NH_4OH -Lösung diente als Fällungsmittel. Die Fällungsbedingungen und die Konzentrationen der eingesetzten Metallnitrat-Lösungen sind nachfolgend aufgeführt:

Fällungstemperatur:	343 K
pH-Wert:	9,2
Gesamtvolumenstrom:	2,9 ml/s
mittl. Verweilzeit:	10,3 s
$C_{Fe^{3+}}$:	0,075 mol/l
$C_{Mn^{2+}}$:	0,075 mol/l

Der abfiltrierte und zweimal mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wurde folgendermaßen getrocknet:

- 1 Stunde an der Luft bei Raumtemperatur auf dem Filter bei laufender Wasserstrahlpumpe
- 1 Stunde an der Luft bei 333 K
- 1 Stunde an der Luft bei 393 K
- ca. 14 Stunden im Vakuum bei 393 K

Die getrockneten Katalysatorvorläufer wurden unter Argon bei 773 K kalziniert, bevor sie in zylindrische Tabletten ($\varnothing$ 4mm, Höhe 4mm) mit einem Druck von ca. 100 MPa gepreßt wurden.

Die Promotorelemente wurden dem gefällten und kalzinierten Katalysatorvorläufer durch ein Imprägnierungsverfahren zugesetzt. Dazu wurde der kalzinierte Basiskatalysator gemörsert und sein Aufnahmevermögen an Wasser bestimmt, das ca. 0,3 ml/g betrug. In einem der zu imprägnierenden Katalysatormasse entsprechenden Volumen Wasser wurde die Menge Metallnitrat gelöst, die die gewünschte Konzentration an Promotormetall ergab. Diese Lösung wurde dem gemörserten Katalysatorvorläufer zugegeben und für eine Stunde stehengelassen. Anschließend wurden die so imprägnierten Katalysatorvorläufer der oben bereits beschriebenen Trocknungs- und Kalzinierungsprozedur unterzogen.

Um den Fe- und Mn-Gehalt der Katalysatoren zu überprüfen wurde der kalzinierte Vorläufer nach /7,8/ naßchemisch analysiert. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Katalysator		A	B	C	D	E
Fe	Ma.-%	32,3	38,2	35,2	37,7	37,9
	At.-%*	52,5	54,8	52,2	54,3	54,3
Mn	Ma.-%	28,7	31,0	28,5	30,4	30,7
	At.-%*	47,5	45,2	43,0	44,5	44,7
La	Ma.-%			8,0		
	At.-%*			4,8		
Rh	Ma.-%				1,5	
	At.-%*				1,2	
Cu	Ma.-%					0,8
	At.-%*					1,0

* bezogen auf die Metallatome

Tabelle 2.1 Verwendete Katalysatoren und deren Zusammensetzung nach dem Kalzinieren

2.2.2 Synthese

Eine definierte Menge des Katalysators in Tablettenform wurde in den Reaktor eingewogen, dieser verschlossen und in die beschriebene Vorbehandlungsapparatur eingebaut. Nach einer Dichtigkeitsüberprüfung wurde der Reaktor unter konstantem Argonstrom auf ca. 643 K aufgeheizt. Der Argonstrom wurde abgestellt und Wasserstoff unter 0,1 MPa durch den Reaktor geleitet, so daß sich eine Raumgeschwindigkeit von 1000 h^{-1} ergab. Da es zu Beginn der Reduktion zu einer Temperaturerhöhung im Reaktor durch die exotherme Reduktion des Mn_2O_3 kommen kann, wurde die eigentliche Reduktionstemperatur von 673 K erst nach ca. 20 Minuten eingestellt. Unter diesen Bedingungen wurde 24 Stunden reduziert. Bei weiterhin laufendem Wasserstoffstrom wurde das Reaktionssystem auf die Reaktionstemperatur abgekühlt. Die Wasserstoffzufuhr wurde unterbrochen und der Reaktor, durch Ventile verschlossen, aus der Katalysatorvorbehandlungsapparatur ausgebaut und in der Syntheseapparatur installiert. Dort wurde die gesamte Apparatur schnell mit Synthesegas auf den gewünschten Synthesedruck gebracht und die gewünschten Reaktionsbedingungen eingestellt.

In den Abscheidern A1 und A2 wurden die höhersiedenden Produkte ($\text{C}_5 - \text{C}_{20}$) und die wässrige Produktphase, die die sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte enthielt, aufgefangen. Der verbleibende Gasstrom wurde nach der Entspannung auf Atmosphärendruck alle drei Stunden analysiert. Da die On-Line-Analytik nur Kohlenwasserstoffe bis zu einer maximalen Kohlenstoffzahl von 4 erfaßt, das Produktgas an dieser Stelle aber auch noch Komponenten mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen enthält, wurde der Produktgasstrom bei 195 K und Atmosphärendruck auskondensiert. Die dort erhaltenen Kondensate wurden analog zu den Kohlenwasserstofffraktionen aus den Abscheidern A2 und A3 analysiert.

Nach Beendigung der Versuche wurde die jeweilige Katalysatorcharge unter Argonatmosphäre aus dem Reaktor ausgebaut und unter Luftabschluß gelagert.

2.3 Experimentelle Bedingungen

Die hergestellten Katalysatoren sollten hinsichtlich ihres Syntheseverhaltens bei konstantem CO-Umsatzgrad und konstanter Temperatur getestet werden. Da bekannt war [5], daß Fe/Mn-Katalysatoren des verwendeten Typs besonders in den ersten Stunden der Synthese ihr Verhalten hinsichtlich Aktivität und Selektivität ändern, wurde zunächst jeweils ein Test bei konstanter Raumgeschwindigkeit von 900 h^{-1} und einem Synthesegaspartialdruck von 0,83 MPa durchgeführt. Anschließend wurden die Katalysatoren bei einem konstanten Umsatzgrad für jeweils 100 Stunden

Nr.	Kat.	m _{kat.}	V _{kat.}	Standzeit	Dauer	P _{ges}	P _{H2}	P _{CO}	P _{Ar}
		g	ml	h	h	MPa	MPa	MPa	MPa
1*	A	6,89	5,0	0 - 75	75	1,10	0,55	0,28	0,28
1a				75 - 125	50	1,10	0,55	0,28	0,28
1b				125 - 243	118	1,10	0,55	0,28	0,28
1c				243 - 315	72	2,00	1,00	0,50	0,50
1d				315 - 431	116	3,0	1,50	0,75	0,75
2*	B	6,91	5,0	0 - 70	70	0,93	0,55	0,28	0,09
2a				70 - 163	93	0,93	0,55	0,28	0,09
2b				163 - 309	146	4,00	2,40	1,20	0,40
2c				309 - 471	162	7,00	4,20	2,10	0,70
2d				471 - 564	93	9,00	5,40	2,70	0,90
2e				564 - 661	97	0,93	0,55	0,28	0,09
3*	C	9,83	6,6	0 - 92	92	0,93	0,55	0,28	0,09
3a				92 - 186	94	0,93	0,55	0,28	0,09
3b				186 - 327	141	1,65	1,00	0,50	0,15
3c				327 - 424	97	4,00	2,40	1,20	0,40
4*	D	5,58	3,9	0 - 70	70	0,93	0,55	0,28	0,09
4a				70 - 139	69	0,93	0,55	0,28	0,09
4b				139 - 259	120	1,65	1,00	0,5	0,15
4c				259 - 399	140	4,00	2,40	1,20	0,40
4d				399 - 492	93	7,00	4,20	2,10	0,70
4e				492 - 588	96	9,00	5,40	2,70	0,90
4f				588 - 682	94	9,0	5,40	2,70	0,90
5*	C	11,19	8,0	0 - 71	71	0,93	0,55	0,28	0,09
5a				71 - 121	50	2,00	1,20	0,60	0,20
5b				121 - 218	97	5,00	3,00	1,50	0,50
5c				218 - 307	89	9,00	5,40	2,70	0,90
6*	E	9,9	6,8	0 - 97	97	0,93	0,55	0,28	0,09
6a				97 - 166	69	0,93	0,55	0,28	0,09
6b				166 - 264	98	2,00	1,20	0,60	0,20
6c				264 - 358	94	5,00	3,00	1,50	0,50
6d				358 - 426	68	9,00	5,40	2,70	0,90
7*	B	9,9	6,8	0 - 93	93	1,65	0,99	0,50	0,17
7a*				93 - 163	70	1,65	0,99	0,50	0,17
7b*				163 - 209	46	1,65	0,99	0,50	0,17
7c*				209 - 258	49	1,65	0,99	0,50	0,17
7d*				258 - 308	50	1,65	0,99	0,50	0,17
7e*				308 - 355	47	1,65	0,99	0,50	0,17

* bei konstantem Volumenstrom

Tabelle 2.2 Synthesbedingungen aller Versuche

bei verschiedenen Drücken getestet. Bei allen Syntheseversuchen wurde bei einer Temperatur von 543 K gearbeitet. Die experimentellen Bedingungen der einzelnen Versuche sind der Tabelle 2.2 zu entnehmen.

Bei Versuch 7 wurde der Kreislaufreaktor verwendet. Zunächst wurde der Katalysator in den Reaktor eingebaut und in der oben beschriebenen Weise bei einer Raumgeschwindigkeit von 900 h^{-1} bis zum konstanten Verhalten eingefahren. Anschließend wurden für jeweils ca. 50 h verschiedene konstante Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt und das katalytische Verhalten analog zu den Versuchen im Festbettrohrreaktor vermessen. Die Tabelle 2.3 zeigt die eingestellten Versuchsbedingungen des Versuchs 7.

Versuch	$\dot{V}$ l h^{-1}	T K	P_{ges} MPa
7	6,2	543	1,65
7a	6,0	543	1,65
7b	12,0	543	1,65
7c	18,0	543	1,65
7d	30,0	543	1,65
7e	42,0	543	1,65

Tabelle 2.3 Experimentelle Bedingungen Versuch 7

2.4 Ergebnisse

Einige Effekte die bei der FT-Synthese eine Rolle spielen sind von den im Reaktionsraum herrschenden Partialdrücken abhängig. Aus diesem Grund sollte bei konstanten CO-Umsatzgraden gearbeitet werden, die durch die vorhandene Regeleinrichtung gewährleistet werden sollten. Die verwendeten Katalysatoren zeigten jedoch bei höheren Drücken eine derart niedrige Aktivität, daß die vorhandene Apparatur nicht in der Lage war, den gewünschten Umsatzgrad von 75 % zu erreichen. In diesen Fällen wurde bei dem höchst möglichen Umsatzgrad gearbeitet, der dann konstant gehalten wurde.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Katalysatoraustestung beschrieben. Zunächst wird über die erzielten katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten in

der Einfahrphase berichtet. Die erzielten Ergebnisse aus den Versuchen bei konstantem Umsatzgrad werden anschließend dargestellt. Dabei wird zunächst über die katalytische Aktivität und anschließend über die erzielten Produktselektivitäten berichtet. Weiterhin werden die Ergebnisse der Versuche im gradientenlosen Kreislaufreaktor, die zur Überprüfung des Einflusses der Partialdrücke auf das katalytische Verhalten durchgeführt wurden, erläutert. Abschließend werden die Fehler des Meßverfahrens, die Kohlenstoffbilanz und die Reproduzierbarkeit der Versuche betrachtet.

2.4.1 Einfahrphase

Da bekannt war, daß sich Katalysatoren vom Typ Fe/Mn in der Anfangsphase der Synthese hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität verändern /5/, wurde zunächst mit jeder Katalysatorcharge ein Versuch bei konstanter Raumgeschwindigkeit von $SV = 900 \text{ h}^{-1}$ als Einfahrphase durchgeführt. Hierbei sollten hauptsächlich Erkenntnisse über das Aktivitätsverhalten erlangt werden. Die über die jeweilige Betriebszeit gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

V-Nr. Katalysator	2 B Fe/Mn	3 C Fe/Mn/La	4 D Fe/Mn/Rh	7 E Fe/Mn/Cu
X _{co} / %	65	15	81	90
Selektivitäten %				
C ₁ -KW*	14,7	15,8	30,1	21,0
C ₂ -KW*	12,5	14,9	12,0	14,1
C ₃ -KW*	18,1	16,2	12,9	17,3
C ₄ -KW*	12,6	9,4	8,2	10,1
CO ₂	35,7	21,8	39,6	39,1
O/P-C ₂	0,58	1,23	0,05	0,38
O/P-C ₃	3,82	4,92	0,42	2,94
O/P-C ₄	3,80	4,50	1,00	3,17

* ohne Berücksichtigung von CO₂

Tabelle 2.4

Syntheseeergebnisse während der Einfahrphase bei konstanter Raumgeschwindigkeit $SV = 900 \text{ h}^{-1}$, $T = 543 \text{ K}$, $P_{\text{sc}} = 0,83 \text{ MPa}$

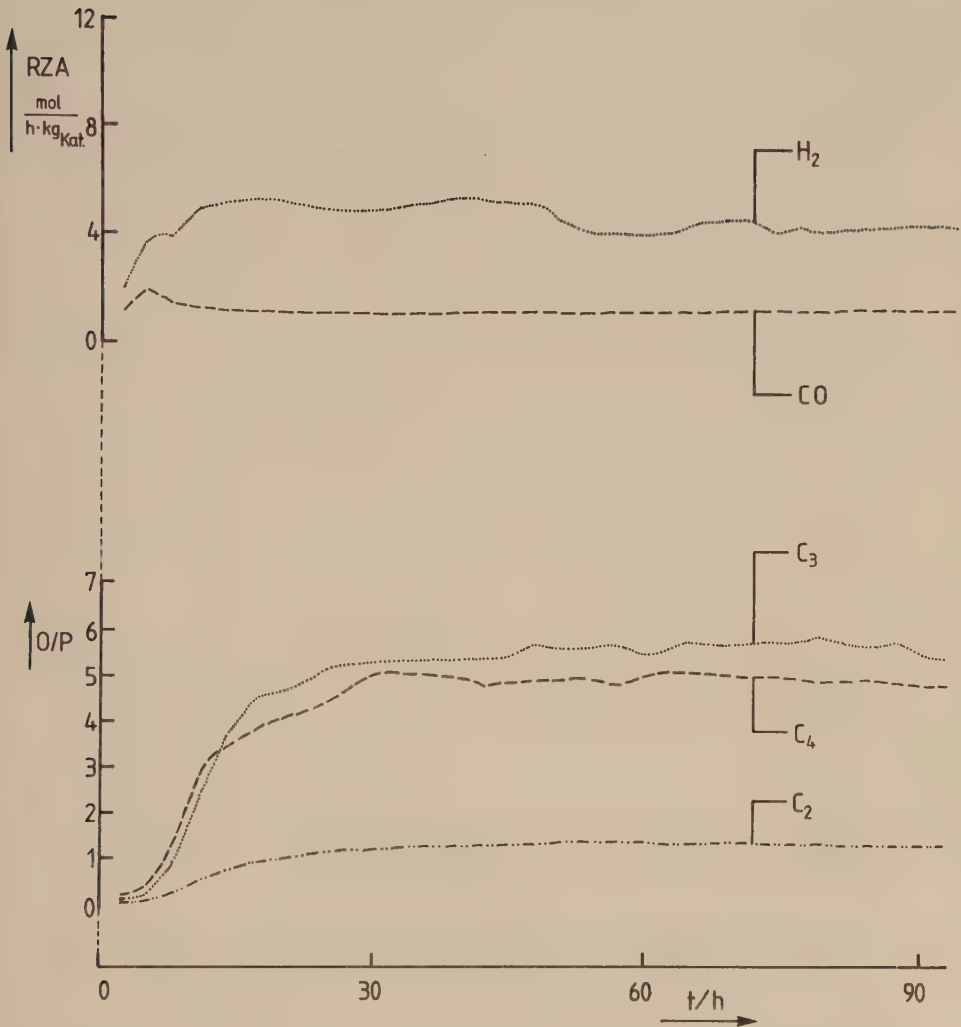


Abbildung 2.8 Zeitliche Entwicklung der Aktivität und Selektivität während der Einfahrphase Katalysator C (Fe/Mn/La)

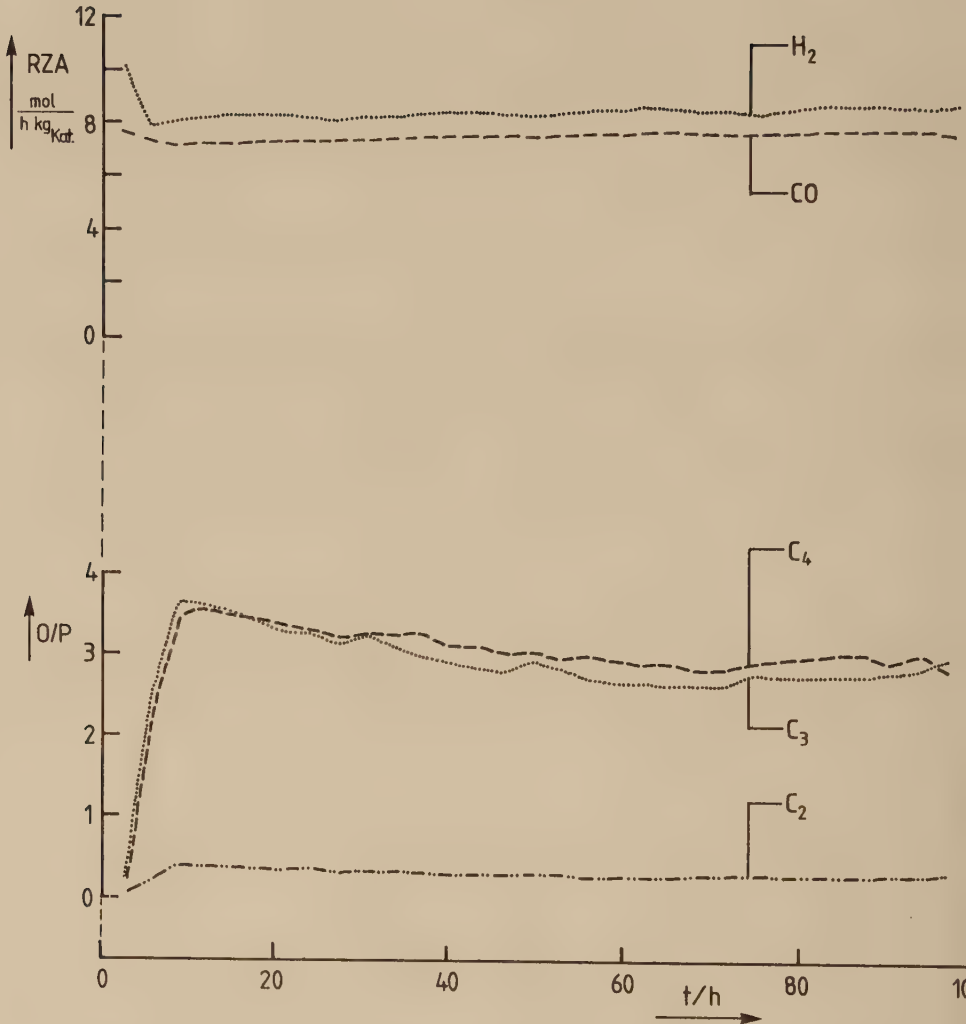


Abbildung 2.9 Zeitliche Entwicklung der Aktivität und Selektivität während der Einfahrphase
Katalysator E (Fe/Mn/Cu)

Die zugegebenen Promotormetalle La, Rh und Cu haben einen unterschiedlichen Einfluß auf die Aktivität der Katalysatoren. Als Aktivitätsmaß kann in diesem Falle der erzielte Kohlenmonoxidumsatz herangezogen werden. Während eine Dotierung mit Rhodium oder Kupfer eine deutliche Erhöhung des Umsatzes von 65 auf 81 bzw. 90 % zur Folge hat, erniedrigt die Zugabe von Lanthan den Umsatz auf 15 %.

Diese Aktivitätsunterschiede können auf die unterschiedlichen Adsorptionsfähigkeiten der einzelnen Promotormetalle bezüglich Wasserstoff zurückgeführt werden. Wasserstoff kann an Rh besonders gut und an La kaum adsorbiert werden. Da die Aktivität vermutlich im unteren Umsatzbereich nahezu ausschließlich und im gesamten Umsatzbereich zum großen Maße durch den auf der Oberfläche vorhandenen Wasserstoff bestimmt wird (vergl. Kap. 2.4), kann die Adsorptionsfähigkeit als aktivitätsbestimmende Größe bezeichnet werden. An Rh wird Wasserstoff besonders stark adsorbiert und dann durch einen sogenannten "Spill-Over"-Effekt /9/, an das aktive Eisenzentrum übergeben oder reagiert sofort am Rh.

Die verstärkten Adsorptionsfähigkeiten für Wasserstoff machen sich auch bei den Olefin/Paraffin-Verhältnissen und der Wachstumswahrscheinlichkeit α bemerkbar. Der Rh-haltige Kontakt weist die niedrigsten Olefin/Paraffin-Verhältnisse und auch die niedrigste Wachstumswahrscheinlichkeit auf. Dies ist ein eindeutiges Indiz für verstärkte Hydrieraktivität des Katalysators. Übereinstimmend dazu zeigt der La-Katalysator die höchsten Olefinanteile.

Auffällig ist die Tatsache, daß der weniger aktive lanthanhaltige Katalysator C die niedrigste CO₂-Selektivität aufweist. Die in Tabelle 2.4 aufgeführten Selektivitätsdaten sind jedoch nur bedingt vergleichbar, da die eingestellten CO-Umsätze stark variieren.

In den Abbildungen 2.8 und 2.9 ist am Beispiel des lanthanhaltigen Katalysators C und des kupferhaltigen Katalysators E die zeitliche Entwicklung der Aktivität während der Einfahrphase dargestellt. Als Beispiel für die Selektivitäten ist das Olefin/Paraffin-Verhältnis dargestellt. Darstellungen der zeitlichen Entwicklung bezüglich Aktivität und Selektivität aller bilanzierten Versuche sind im Anhang B zu finden. Nach ca. 8 - 10 Stunden mit geringen Veränderungen war die Aktivität bei allen Katalysatoren in der Einfahrphase zeitlich konstant. Bei der zeitlichen Entwicklung der Olefin/Paraffin-Verhältnisse war zunächst bei allen Katalysatoren, ein rascher Anstieg zu verzeichnen. Nach ca. 15 - 20 Stunden wurden konstante oder wieder leicht abfallende Werte beobachtet. Bei Katalysator C (Fe/Mn/La) war der anfängliche Anstieg des Olefin/Paraffin-Verhältnisses etwas weniger drastisch als bei den anderen getesteten Katalysatoren. Gleichzeitig ist bei diesem Katalysator das Verhältnis der Abreaktionsgeschwindigkeit von Wasserstoff zur

Abreaktionsgeschwindigkeit von Kohlenmonoxid deutlich höher als bei allen anderen Katalysatoren, obwohl der lanthanhaltige Katalysator in der Einfahrphase die höchsten Olefinanteile bildet. Das Verhalten dieses Katalysators kann nur eingeschränkt mit den Ergebnissen an den anderen Katalysatoren verglichen werden, da aufgrund der niedrigen Aktivität der Umsatz bei Versuch 3 (Kat. C Fe/Mn/La) deutlich niedriger war. Die CO₂-Selektivität liegt in diesem Fall um die Hälfte niedriger als bei den anderen Einfahrversuchen: Die geringere Konvertierungsaktivität führt jedoch zu einer verminderten Rückbildung von Wasserstoff aus dem gebildeten Reaktionswasser, sodaß der H₂-Bruttoverbrauch im Verhältnis zum CO-Verbrauch erhöht ist.

2.4.2 Aktivität

Die Aktivität der Katalysatoren bei den Experimenten mit Umsatzregelung wird durch die sogenannte Raum-Zeit-Ausbeute (RZA), das heißt eine integrale, über die gesamte Betriebszeit und die Reaktorlänge gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit, charakterisiert. Sie ist definiert als:

$$RZA = \frac{\dot{n}_{CO}^O \cdot X_{CO}}{m_{Kat.}}$$

Die erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten und eingestellten Umsatzgrade an CO sind in der Tabelle 2.5 dargestellt. Dabei wurden analog auch die integralen Bildungsgeschwindigkeiten zu den einzelnen Produktfraktionen erfaßt.

Bei allen Katalysatoren ist eine starke Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute vom Synthesegaspartialdruck zu beobachten. Bei einem Betriebsdruck von 0,83 MPa nimmt die Aktivität in folgender Reihe zu:



Bei dem höchsten eingestellten Synthesegaspartialdruck von 8,1 MPa ist der Rh-dotierte Kontakt D der aktivste, gefolgt vom Fe/Mn/Cu-Katalysator E, die beiden anderen weisen in etwa die gleiche Aktivität auf, das Aktivitätsniveau liegt nunmehr jedoch erheblich niedriger. Dabei läuft die Aktivität durch ein Maximum,

V-Nr.	Kat.	P _{sc}	X _{co}	->Prod	->KW	->CO ₂	->O-halt.
		MPa	%	mol			
				h · kg _{kat}			
Fe/Mn							
1b	A	0,83	76	6,01	3,35	2,51	0,11
2a	B	0,83	76	5,68	3,35	2,25	0,09
1c	A	1,50	76	8,62	5,67	3,03	0,17
1d	A	2,25	72	4,26	2,64	1,51	0,11
2b	B	3,60	61	1,40	1,01	0,35	0,05
2c	B	6,30	54	0,90	0,62	0,24	0,04
2d	B	8,10	46	0,76	0,48	0,21	0,05
2e	B	0,83	33	0,60	0,40	0,17	0,03
Fe/Mn/La							
3a	C	0,83	54	0,65	0,38	0,26	0,02
3b	C	1,50	74	1,73	1,02	0,66	0,05
5a	C	1,80	57	0,72	0,50	0,21	0,03
3c	C	3,60	72	1,36	0,98	0,34	0,04
5b	C	4,50	72	1,86	1,40	0,38	0,06
5c	C	8,10	58	0,72	0,53	0,16	0,04
Fe/Mn/Rh							
4a	D	0,83	74	9,34	5,33	3,77	0,24
4b	D	1,50	62	5,20	3,28	1,80	0,11
4c	D	3,60	68	2,05	1,37	0,68	0,04
4d	D	6,30	63	2,04	1,31	0,69	0,05
4e	D	8,10	54	1,51	0,98	0,50	0,03
4f	D	8,10	13	6,67	4,22	1,72	0,72
Fe/Mn/Cu							
6a	E	0,83	77	18,07	11,08	6,81	0,18
6b	E	1,80	72	8,52	5,86	2,51	0,15
6c	E	4,50	73	1,45	1,15	0,28	0,03
6d	E	8,10	72	1,31	0,93	0,34	0,03

Tabelle 2.5

Integrale Raum-Zeit-Ausbeuten für die Reaktionen zu einzelnen Produktfraktionen

daß bei den Katalysatoren D (Fe/Mn/Rh) und E (Fe/Mn/Cu) allerdings unterhalb des niedrigsten eingestellten Betriebsdrucks zu liegen scheint. Während im Falle des Fe/Mn-Katalysators das Maximum scharf ausgeprägt ist, verläuft die Aktivität in Abhängigkeit des Synthesegaspartialdrucks im Falle des Fe/Mn/La-Katalysators deutlich flacher.

2.4.3 Selektivität

2.4.3.1 Olefin/Paraffin-Verhältnisse und Wachstumswahrscheinlichkeiten

Die bei den durchgeführten Versuchen beobachteten Selektivitäten, Olefin/Paraffin-Verhältnisse und Wachstumswahrscheinlichkeiten (für C_3 - C_{16}) sind in Tabelle 2.6 aufgeführt. Die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen größer 5 wurden nicht aufgeführt, da hier nicht innerhalb der einzelnen C-Zahl-Fractionen analysiert wurde. Die Selektivitäten der C-Zahl-Fractionen sind im Anhang A aufgeführt.

Der lanthanhaltige Katalysator C zeigt im unteren Druckbereich vergleichbare Olefin/Paraffin-Verhältnisse wie der Basiskatalysator A bzw. B. Die Dotierung mit Rh erhöht die Hydriereigenschaften des Katalysators D, so daß hier wesentlich geringere Selektivitäten olefinischer Verbindungen zu verzeichnen sind. Der mit Kupfer dotierte Katalysator E zeigt im unteren Druckbereich vergleichbare Olefin/Paraffin-Verhältnisse wie der reine Eisen/Manganoxidfällungskatalysator A/B, sowie der Lanthan enthaltende Katalysator C.

Allgemein kann gesagt werden, daß eine Druckerhöhung zu einer Bevorzugung paraffinischer Produkte führt. Diese Erscheinung ist bei den Katalysatoren unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Katalysatoren A/B und C bilden im unteren Druckbereich Olefinanteile in der selben Größenordnung. Die Olefin/Paraffin-Verhältnisse nehmen beim Basiskatalysator A/B und beim Cu-haltigen Kontakt E deutlich stärker ab als bei den La bzw. Rh dotierten Kontakten.

Die Produktverteilungen bei den durchgeführten Versuchen gehorchten der Schulz-Flory Verteilung, und zwar unabhängig davon ob bei konstantem Volumenstrom oder bei umsatzgeregeltem Betrieb gearbeitet wurde. Diese Erscheinung ist in der Abbildung 2.10 für die Versuche 2 bzw. 2a dargestellt. Beim Basiskatalysator A/B zeigt sich eine Abnahme der Wachstumswahrscheinlichkeit α mit zunehmenden Synthesegaspartialdruck, die bei Katalysator D weniger stark ausgeprägt, und bei C nicht vorhanden ist. Damit kann ebenfalls unter Berücksichtigung der Abhängigkeiten bzgl. der Olefin/Paraffin-Verhältnisse gesagt werden, daß die

V-Nr.	Kat.	P _{sc} MPa	X _{co} %	C ₁ -KW %	C ₂ -KW %	C ₃ -KW %	C ₄ -KW %	α	O/P-C ₂	O/P-C ₃	O/P-C ₄
Fe/Mn											
1b	A	0,83	76	20,5	14,7	19,9	13,3	0,65	0,39	3,19	3,55
2a	B	0,83	76	17,4	14,7	19,0	12,5	0,66	0,53	3,52	3,88
1c	A	1,50	76	15,7	13,6	18,5	12,1	0,66	0,60	3,46	3,58
1d	A	2,25	72	18,7	14,2	16,7	10,7	0,61	0,32	1,61	2,10
2b	B	3,60	61	11,5	12,1	15,2	8,4	0,60	0,42	1,86	2,44
2c	B	6,30	54	26,1	18,2	18,1	9,5	0,34	0,04	0,31	0,60
2d	B	8,10	46	31,7	19,5	17,0	8,4	0,37	0,01	0,14	0,27
2e	B	0,83	33	26,2	17,0	15,5	8,1	0,58	0,10	0,41	0,78
Fe/Mn/La											
3a	C	0,83	54	24,5	18,4	19,4	10,4	0,67	0,39	3,43	3,51
3b	C	1,50	74	23,5	17,0	19,2	10,4	0,67	0,63	4,01	3,90
5a	C	1,80	57	16,0	13,7	14,9	8,1	0,70	0,56	3,47	3,11
3c	C	3,60	72	14,4	12,9	18,0	9,8	0,67	0,29	1,53	1,99
5b	C	4,50	72	11,2	10,6	14,3	7,9	0,72	0,41	2,01	2,14
5c	C	8,10	58	14,0	11,8	14,7	8,1	0,71	0,10	0,97	1,29
Fe/Mn/Rh											
4a	D	0,83	74	32,8	12,4	13,2	8,6	0,68	0,02	0,54	0,97
4b	D	1,50	62	30,3	10,3	11,8	7,7	0,68	0,04	0,46	0,70
4c	D	3,60	68	42,9	13,0	12,1	7,8	0,67	0,01	0,17	0,23
4d	D	6,30	63	50,3	13,3	12,4	7,0	0,61	<0,01	0,10	0,35
4e	D	8,10	54	53,3	12,7	11,4	6,3	--	<0,01	0,11	0,17
4f	D	8,10	13	26,4	13,9	17,0	11,7	0,54	0,15	0,68	0,57
Fe/Mn/Cu											
6a	E	0,83	77	22,3	14,6	19,2	11,3	0,68	0,57	3,65	3,82
6b	E	1,80	72	15,8	11,5	16,4	10,7	0,71	0,74	3,39	3,50
6c	E	4,50	73	8,7	8,9	11,6	6,5	0,73	0,15	1,07	1,15
6d	E	8,10	72	12,4	11,7	15,0	8,1	0,71	0,05	0,38	0,49

Tabelle 2.6 Mittlere CO₂-freie Selektivitäten für die C₁-C₄-KW. Olefin Paraffin-Verhältnisse O/P und Wachstumswahrscheinlichkeiten α

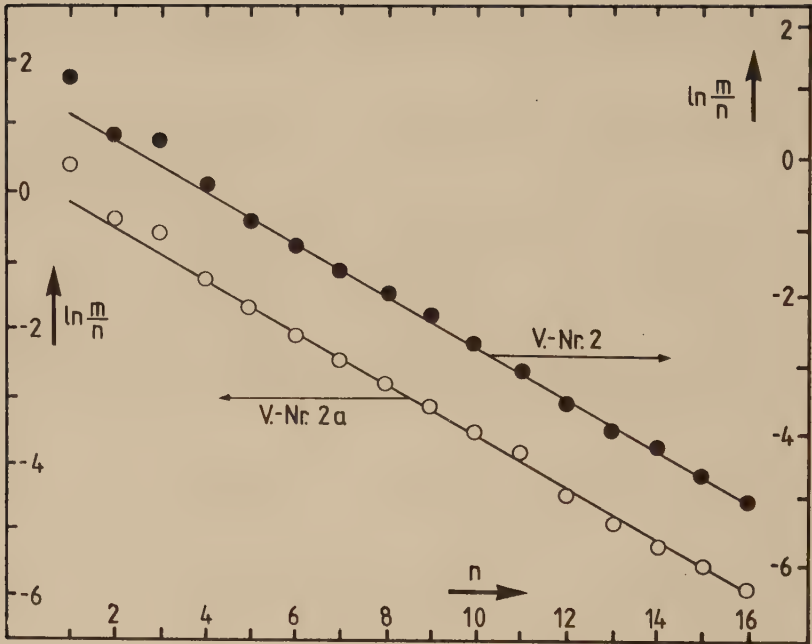


Abbildung 2.10 Schulz-Flory Verteilung für die Versuche 2 und 2a
(Katalysator B Fe/Mn)

Zunahme der Hydrieraktivität mit zunehmendem Synthesegaspartialdruck bei den dotierten Kontakten weniger stark ausgeprägt ist, als beim Basiskatalysator A/B. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der stark hydrierende Rh-haltige Kontakt zwar durchweg niedrigere Olefinanteile bildet, jedoch Wachstumswahrscheinlichkeiten in vergleichbarer Größenordnung zum Basiskatalysator zeigt, die sich auch bei der deutlichen Erhöhung des Synthesegaspartialdrucks nur unwesentlich verringern. Ebenso stellt man beim kupferhaltigen Katalysator E Wachstumswahrscheinlichkeiten in der gleichen Größenordnung wie beim Basiskatalysator fest. Die Wachstumswahrscheinlichkeiten zeigen jedoch im Falle des Fe/Mn/Cu-Katalysators keine Abhängigkeit vom Synthesegaspartialdruck, obwohl die zugehörigen Olefin/Paraffin-Verhältnisse mit zunehmendem Betriebsdruck drastisch absinken.

2.4.3.2 Zusammensetzung der C₄-Fraktion und Olefinisomerisierung

In der Tabelle 2.7 sind die Zusammensetzungen der C₄-Kohlenwasserstofffraktionen aller durchgeführten Versuche zusammengefaßt. Betrachtet man die gesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe, also i-Butan und n-Butan, so stellt man fest, daß mit zunehmenden Synthesegaspartialdruck zunehmend das Isomere gebildet wird. Die i-Verbindung nimmt jedoch einen verhältnismäßig geringen Teil der Butan-Produktfraktion ein. Diese Erscheinung eines geringen Isomerisierungsgrades bei der Fischer-Tropsch-Synthese ist häufig beobachtet worden (vgl./10/).

Bei den olefinischen C₄-Verbindungen muß festgehalten werden, daß die verwendete Analytik nicht in der Lage war, das i-Buten (Methyl-Propen) und das 1-Buten voneinander zu trennen. Es kann jedoch auf Grund von Literaturbefunden /11/ und in Analogie zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen angenommen werden, daß der Anteil des i-Buten gering ist. In Abbildung 2.11 ist das Verhältnis von 1-Buten zu 2-Buten für die verwendeten Katalysatoren in Abhängigkeit des Synthesegaspartialdruck dargestellt. Bei der Berechnung der Werte wurde angenommen, daß der Anteil an i-Buten gegenüber 1-Buten sehr gering ist.

Über den gesamten Druckbereich zeigt der kupferhaltige Katalysator E die größten Werte für das 1/2-Buten-Verhältnis. Im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren zeigt sich hier ein deutlich flacherer Kurvenverlauf ohne ausgeprägt scharfes Maximum. Bei den anderen Katalysatoren bildet im unteren Druckbereich der lanthanhaltige Kontakt die größten Anteile an endständigen Olefinen. Er erreicht im Bereich von ca 1,5 MPa Synthesegaspartialdruck annähernd die Werte des Fe/Mn/Cu-Katalysators. Der rhodiumhaltige Katalysator bildet im gesamten

V.-Nr.	Kat.	P _{sc} MPa	Butan		Buten		
			i-	n-	i+1-	t-2-	c-2-
Fe/Mn							
1b	A	0,83	1	21	58	10	11
2a	B	0,83	1	19	57	11	11
1c	A	1,50	2	20	67	5	7
1d	A	2,25	3	29	54	6	7
2b	B	3,60	4	25	55	8	8
2c	B	6,30	6	57	18	11	8
2d	B	8,10	6	69	11	8	6
2e	B	0,83	3	53	16	17	11
Fe/Mn/La							
3a	C	0,83	1	21	58	9	11
3b	C	1,50	2	18	71	4	5
5a	C	1,80	2	22	59	9	8
3c	C	3,60	3	30	47	10	10
5b	C	4,50	3	28	53	9	6
5c	C	8,10	4	40	27	16	14
Fe/Mn/Rh							
4a	D	0,83	3	48	22	16	12
4b	D	1,50	4	54	23	10	8
4c	D	3,60	7	74	11	4	4
4d	D	6,30	8	79	8	3	3
4e	D	8,10	7	79	8	3	3
4f	D	8,10	3	61	36	1	1
Fe/Mn/Cu							
6a	E	0,83	2	19	68	8	4
6b	E	1,80	2	20	69	6	2
6c	E	4,50	5	41	48	5	1
6d	E	8,10	7	60	27	5	1

Tabelle 2.7

Prozentuale Zusammensetzung der C₄-Kohlenwasserstoffe

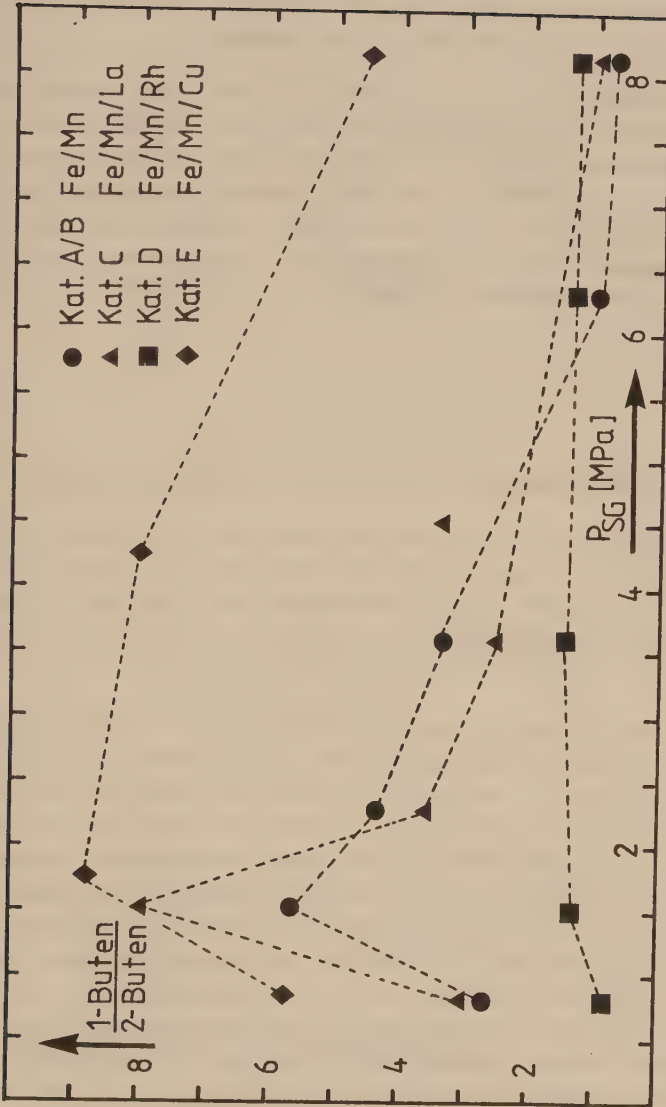


Abbildung 2.11 Druckabhängigkeit der Olefinisomerisierung am Beispiel von Buten

Druckbereich bevorzugt 2-Buten. Bei dem höchsten eingestellten Synthesegaspartialdruck von 8,1 MPa zeigen die Katalysatoren A/B, C und D alle ein 1/2-Buten-Verhältnis in der Größenordnung von 1. Der Basiskatalysator A/B, sowie der Lanthan-Katalysator durchlaufen bei der Olefinisomerisierung in Abhängigkeit des Betriebsdruckes ein Maximum, das bei demselben Synthesegaspartialdruck angetroffen wird, wie die maximale Aktivität der Kontakte.

Die Isomerenverteilung scheint vom eingestellten CO-Umsatzgrad abhängig zu sein. Dieser Effekt kann durch einen Vergleich der Daten aus Versuch 4e und 4f (vgl. Tabelle 2.7) verdeutlicht werden. Bei Versuch 4e war ein CO-Umsatzgrad von 54%, bei Versuch 4f ein CO-Umsatzgrad von 13% eingestellt, während die restlichen Betriebsbedingungen identisch waren. Es zeigt sich, daß beim niedrigen CO-Umsatzgrad der Anteil des i-Butan im Verhältnis zum n-Butan abnimmt. Bei niedrigem CO-Umsatzgrad wird außerdem bevorzugt die Doppelbindung in 1-Stellung beobachtet.

2.4.3.3 Zeitliche Entwicklung der Aktivität und der Olefin/Paraffin-Verhältnisse

In den Abbildungen 2.12 und 2.13 sind am Beispiel der Katalysatoren A (Fe/Mn) und E (Fe/Mn/Cu) die zeitlichen Entwicklungen der Aktivitäten dargestellt (Einfahrphase vgl. Kapitel 2.4.1). Darstellungen der zeitlichen Entwicklung bezüglich Aktivität und Selektivität aller bilanzierten Versuche sind im Anhang B zu finden.

Bei den Versuchen bei einem Synthesegaspartialdruck von 0,83 MPa (vgl. Abbildung 2.12 und 2.13, Versuche 1b und 6a) ist zunächst eine Zunahme der Aktivität zu beobachten. Diese Zunahme, wie auch alle anderen zeitlichen Veränderungen, ist umso stärker ausgeprägt, je aktiver der entsprechende Katalysator ist. Wird der Synthesegaspartialdruck anschließend im nächsten Versuchsabschnitt erhöht (vgl. Abbildung 2.12 und 2.13, Versuche 1c und 6b), ist nach dem Durchlaufen eines Aktivitätsmaximums, eine Abnahme der Aktivität mit der Betriebszeit festzustellen. Diese Desaktivierung wird durch die Erhöhung des Betriebsdrucks stark gefördert, wie am Beispiel des Fe/Mn-Katalysators A (vgl. Abbildung 2.12, Versuch 1d) gezeigt werden kann. Die in Versuch 1d erfolgte Druckerhöhung führt dazu, daß die Aktivitätsabnahme deutlich rascher fortschreitet, als bei dem vorhergehenden Versuch 1c. Noch deutlich wurde dieser Effekt bei Versuch 2a und 2b (ohne Abbildung). Bei diesen Versuchen wurde der Synthesegaspartialdruck von 0,83 MPa (Versuch 2a) auf 3,6 MPa (Versuch 2b) erhöht. Die Aktivität fiel nach der

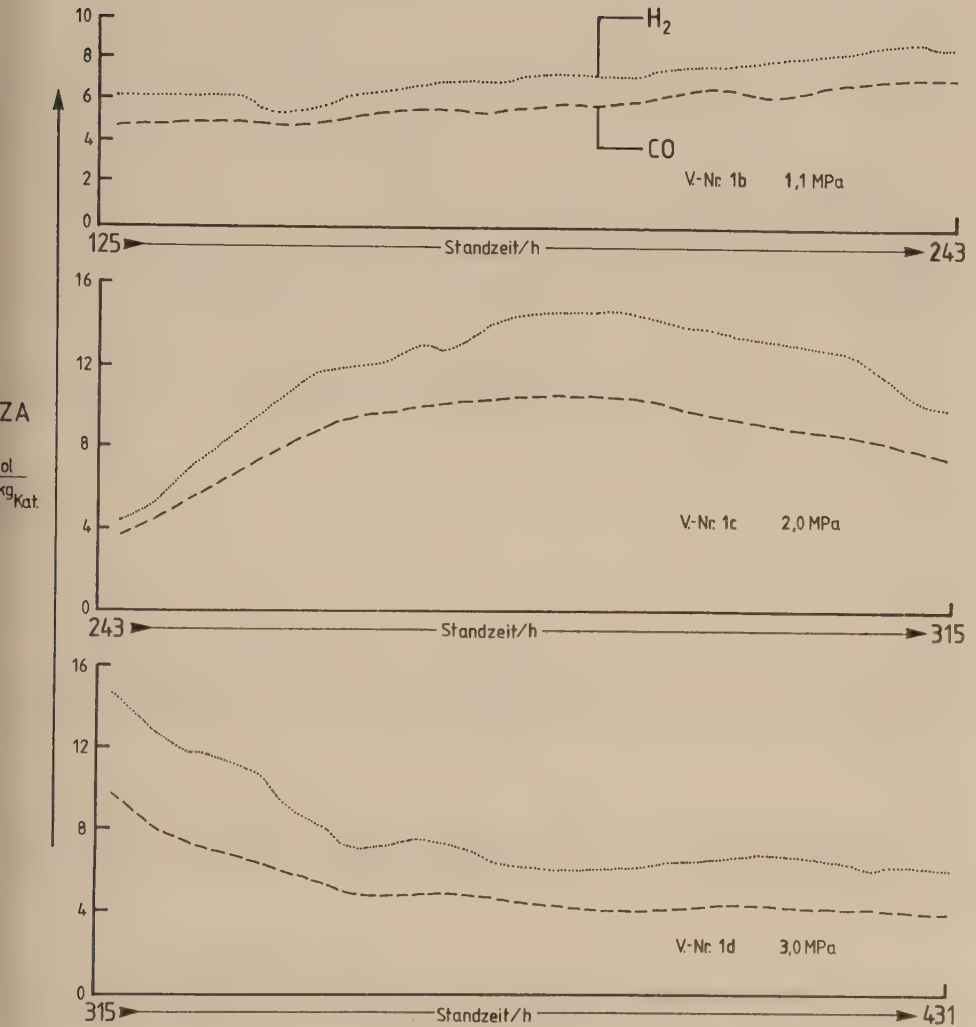


Abbildung 2.12 Zeitliche Entwicklung der Aktivität
Versuch 1a - 1d Katalysator A (Fe/Mn)

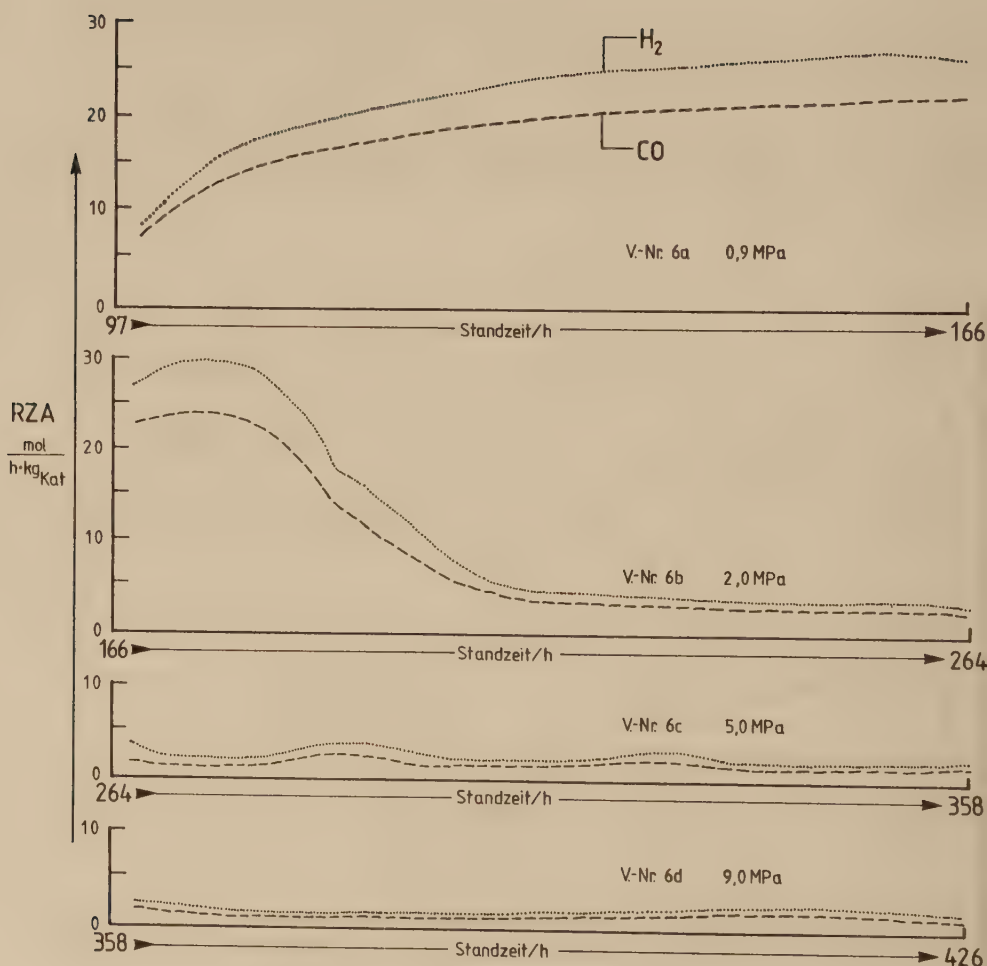


Abbildung 2.13 Zeitliche Entwicklung der Aktivität
Versuch 6a - 6d Katalysator E (Fe/Mn/Cu)

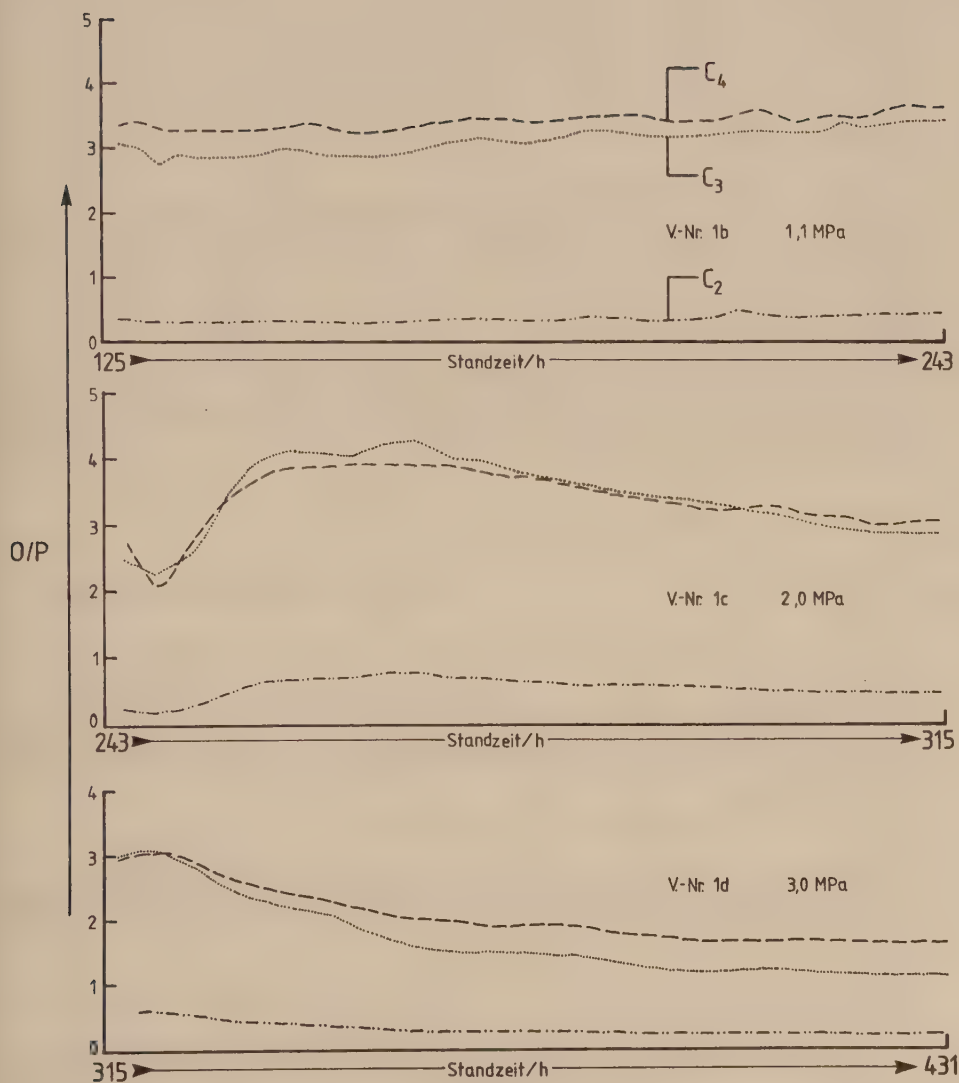


Abbildung 2.14 Zeitliche Entwicklung der Olefin/Paraffin-Verhältnisse
Versuch 1a - 1d Katalysator A (Fe/Mn)

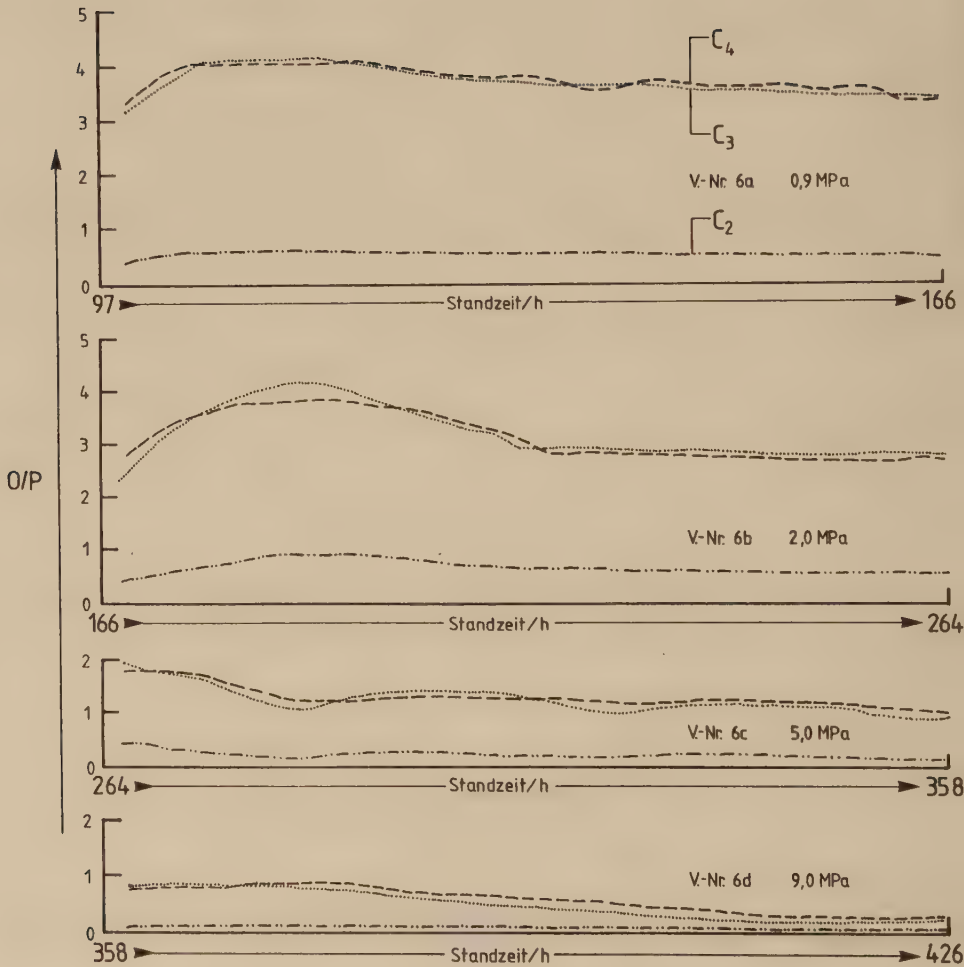


Abbildung 2.15 Zeitliche Entwicklung der Olefin/Parafrin-Verhältnisse
Versuch 6a - 6d Katalysator E (Fe/Mn/Cu)

Druckerhöhung innerhalb von ca. 20 Betriebsstunden stark auf ein anschließend annähernd konstantes Niveau ab. Im Druckbereich oberhalb von 3,6 MPa Synthesegaspartialdruck ist nur noch eine geringere Aktivitätsabnahme mit der Betriebszeit, als auch mit weiterer Druckerhöhung zu beobachten. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den durchgeführten Versuchen oberhalb eines Synthesegaspartialdrucks von ca. 2 MPa eine Desaktivierung mit der Zeit zu beobachten ist. Druckerhöhung führt ebenfalls zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität. Der Einfluß des Drucks auf die Desaktivierung ist dabei besonders stark ausgeprägt.

Als Beispiel für die Selektivitätsveränderungen mit der Betriebszeit ist in den Abbildungen 2.14 und 2.15 die zeitliche Entwicklung der Olefin/Paraffin-Verhältnisse in Falle der Katalysatoren A (Fe/Mn) und E (Fe/Mn/Cu) dargestellt. Hier ist festzustellen, daß die Katalysatoren zu den Zeitpunkten hoher Aktivität auch höhere Olefin/Paraffin-Verhältnisse zeigen. Mit fortschreitender Betriebszeit zeigt sich im Bereich höherer Synthesegaspartialdrücke eine Abnahme der Olefin/Paraffin-Verhältnisse. Hier kann also festgestellt werden, daß die zeitlich fortschreitende Desaktivierung auch einen Rückgang der Olefinanteile in den Produktfraktionen mit sich bringt.

2.4.3.4 Sauerstoffhaltige Verbindungen

In den Tabellen 2.8 bis 2.11 sind die Selektivitätsergebnisse bezüglich der sauerstoffhaltigen Produkte aufgeführt, wobei auch deren prozentuale Zusammensetzungen erfaßt sind. Die zeitliche Entwicklung der Selektivitäten an sauerstoffhaltigen Verbindungen kann nicht gezeigt werden, da diese Verbindungen während der gesamten Versuchsdauer kondensiert, also nur in Summe bestimmt wurden.

Im unteren Druckbereich weisen die Katalysatoren C (La-haltig) und D (Rh-haltig) geringfügig höhere Selektivitäten an sauerstoffhaltigen Verbindungen auf. Die Dotierung mit Kupfer erbrachte keine verbesserten Selektivitäten. Bei dem lanthanhaltigen Katalysator C und dem rhodiumhaltigen Katalysator D ist über den gesamten Druckbereich keine signifikante Erhöhung der Selektivität sauerstoffhaltiger Produkte zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu stellen sich beim Fe/Mn-Katalysator A/B und dem Fe/Mn/Cu-Katalysator E mit steigendem Synthesegaspartialdruck Erhöhungen der Selektivität an O-haltigen Spezies ein. Diese Erhöhung könnte, zumindest beim Basiskatalysator A/B, auf die Bildung einer dafür besonders geeigneten Phase im Katalysator zurückgeführt werden, da sich bei Versuch 2e auch bei niedrigem Druck verstärkt sauerstoffhaltige Verbindungen

V.-Nr. P _{sc} /MPa	1b 0,8	2a 0,8	1c 1,5	1d 2,3	2b 3,6	2c 6,3	2d 8,1	2e 0,8
S O-halt./%	3,20	2,60	3,12	3,13	4,53	5,40	8,30	5,68
MeOH	16,77	14,23	14,34	19,39	9,48	40,74	44,95	31,27
EtOH	41,57	45,19	48,00	44,21	48,86	33,67	33,60	37,05
Aceton	4,27	5,84	3,76	3,52	3,95	0,53	0,67	1,23
2-ProH	3,96	4,44	3,02	3,17	4,08	1,99	1,50	2,69
1-ProH	20,93	18,12	18,39	15,91	19,50	14,85	12,33	17,63
MEK	2,57	2,94	2,18	2,62	2,45	0,43	0,71	0,82
2-BuOH	2,56	2,19	1,68	1,91	1,82	1,03	0,83	1,49
2-Me-ProH	1,23	1,39	1,40	1,52	1,07	0,65	0,52	0,83
1-BuOH	6,12	5,62	7,60	7,75	8,75	6,06	4,85	6,94

Tabelle 2.8 Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Verbindungen Katalysatoren A und B (Fe/Mn) T = 543K

V.-Nr. P _{sc} /MPa	3a 0,8	3b 1,5	5a 1,8	3c 3,6	5b 4,5	5c 8,1
S O-halt./%	4,59	4,31	4,19	4,14	4,68	5,79
MeOH	16,81	14,79	17,07	11,43	13,08	18,31
EtOH	42,72	47,93	46,13	46,86	44,78	40,97
Aceton	3,60	4,52	3,43	3,89	3,59	1,98
2-ProH	3,53	2,43	3,41	4,32	3,95	3,52
1-ProH	18,50	19,41	17,29	19,63	18,32	20,03
MEK	1,70	2,39	2,06	2,43	3,05	1,81
2-BuOH	1,64	1,07	1,85	2,16	2,24	2,07
2-Me-ProH	0,94	0,79	1,27	0,98	1,35	1,18
1-BuOH	6,53	6,63	7,49	8,26	9,64	10,12

Tabelle 2.9 Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Produkte Katalysator C (Fe/Mn/La) T = 543 K

V.-Nr. P _{SG} /MPa	4a 0,8	4b 1,5	4c 3,6	4d 6,3	4e 8,1	4f 8,1
S O-halt./%	3,63	3,17	3,04	3,31	2,99	14,41
MeOH	7,91	9,28	20,25	29,98	32,01	49,07
EtOH	59,86	60,39	44,76	39,11	37,75	30,46
Aceton	3,65	3,43	2,71	1,47	0,87	1,01
2-PrOH	2,68	2,62	3,48	3,09	3,15	1,16
1-PrOH	14,11	14,70	16,51	13,87	13,22	9,99
MEK	1,82	2,04	1,88	1,23	1,34	1,09
2-BuOH	1,08	0,96	1,93	1,87	2,06	0,67
2-Me-PrOH	1,53	1,18	1,65	1,33	1,34	0,64
1-BuOH	7,31	5,39	6,82	10,25	8,26	5,86

Tabelle 2.10 Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Produkte
Katalysator D (Fe/Mn/Rh) T = 543 K

V.-Nr. P _{SG} /MPa	6a 0,83	6b 1,80	6c 4,50	6d 8,30
S O-halt./%	1,62	2,38	2,16	3,38
MeOH	11,70	10,81	7,76	15,22
EtOH	43,64	48,65	49,01	43,84
Aceton	6,98	5,28	2,03	1,11
2-PrOH	5,55	4,36	4,36	3,73
1-PrOH	15,74	16,22	16,18	18,21
MEK	3,88	3,35	3,74	1,14
2-BuOH	3,38	2,26	2,49	2,05
2-Me-PrOH	2,00	1,35	1,57	1,30
1-BuOH	7,12	7,73	12,87	13,40

Tabelle 2.11 Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Produkte
Katalysator E (Fe/Mn/Cu) T = 543 K

einstellen. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß bei Versuch 2e der CO-Umsatzgrad niedriger lag als bei den Versuchen 1b und 2a.

In Versuch 4f (vgl. Tabelle 2.10) wurde versucht den Einfluß des CO-Umsatzgrades auf die Selektivitäten bei hohem Betriebsdruck zu ermitteln. Dazu wurde der Versuch auf einen Umsatz von ca. 12 % eingestellt. Die Selektivitäten sauerstoffhaltiger Verbindungen zeigen sich hier deutlich erhöht, bei deutlich erhöhtem Methanolanteil.

In den Tabellen 2.8 bis 2.11 sind die Zusammensetzungen der gefundenen sauerstoffhaltigen Produkte aufgeführt. Als Tendenz, außer bei den Cu- und La-dotierten Kontakten, zeigt sich, daß mit zunehmendem Synthesegaspartialdruck die Bildung des Methanols begünstigt ist. Bei 0,83 MPa überwiegt Ethanol, während bei 8,1 MPa Methanol das Hauptprodukt unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen darstellt.

Steigender Synthesegaspartialdruck führt zu einer Abnahme des Isomerisierungsgrades der einzelnen C-Zahl-Fractionen der sauerstoffhaltigen Produkte, d.h. hoher Synthesegaspartialdruck fördert die Bildung von n-Alkoholen.

2.4.4 Konvertierungsreaktion

In der Tabelle 2.12 sind die erzielten CO₂-Selektivitäten für alle Versuche aufgeführt. Für alle Katalysatoren werden bei einem Synthesegaspartialdruck von 0,83 MPa CO₂-Selektivitäten in der Größenordnung von rund 40 % beobachtet. Mit steigendem Betriebsdruck ist bei allen Kontakten der Anteil des Kohlenmonoxids an den Produkten geringer. Dabei fällt auf, daß der mit Lanthan dotierte Katalysator C im oberen Druckbereich am wenigsten, der mit Rhodium dotierte Katalysator D am meisten Kohlendioxid bildet.

P/MPa	Katalysator			
	A, B	C	D	E
0,8	40,7	40,4	40,4	37,8
1,5	35,1	38,1	34,5	
1,8		29,8		29,4
2,3	30,6			
3,6	24,8	25,3	33,2	
4,5		20,7		19,5
6,3	26,6		33,8	
8,1	26,4	22,0	33,0	25,6

Tabelle 2.12 CO₂-Selektivitäten (%) in Abhängigkeit vom Betriebsdruck

2.4.5 Phasenzusammensetzung und Phasenumwandlungen

Mit steigendem Betriebsdruck ändern sich die Aktivitäts- und Selektivitätseigenschaften der Katalysatoren erheblich. Um zu überprüfen, ob es sich dabei um einen kinetisch bzw. thermodynamisch bedingten Effekt handelt oder ob starke Änderungen der Phasenzusammensetzungen stattgefunden haben, wurde am Ende des Versuchs 2 am Katalysator B (Fe/Mn) erneut ein Synthesegaspartialdruck von 0,83 MPa eingestellt. Dadurch sollte festgestellt werden, in wie weit die beobachteten Eigenschaften bei der Rückkehr zu den ursprünglichen Betriebsbedingungen zu reproduzieren waren. Ein kinetisch oder thermodynamisch bedingter Effekt sollte reversibel sein. Wie aus den in Tabelle 2.5 aufgeführten Daten ersichtlich ist, werden die ursprünglich beobachteten Aktivitäts- und Selektivitätswerte nicht wieder erreicht. Die Aktivität bei Versuch 2e liegt in der selben Größenordnung wie bei Versuch 2d bei dem der Synthesegaspartialdruck 8,1 MPa betrug. Auch die Selektivitätsdaten bleiben in vergleichbarem Rahmen. Diese Befunde legten die Vermutung nahe, daß eine irreversible Bildung einer inaktiven Festkörperphase stattgefunden hat. Um diesen Befund zu untermauern, wurden die synthesesegelaufenen Katalysatorchargen (Kat. A bzw. B Fe/Mn) aus den Versuchen 1 und 2 einer röntgenografischen Untersuchung unterzogen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2.13 aufgeführt, in die auch die aus einer früheren Arbeit [12] bekannten Strukturdaten des kalzinierten Basiskatalysators aufgenommen wurden. Mit zunehmender Betriebsdauer und nach der Behandlung mit hohem Druck tritt zunehmend die Bildung von MnCO₃ auf.

Katalysator	A	A	B
Standzeit / h	0	431	661
$P_{\max}$ / MPa	-	3,0	9,0
Hämatit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	51	-	-
Bixbyit $\alpha\text{-(Fe}_x\text{, Mn}_{1-x})_2\text{O}_3$	49	-	-
Fe-Carbid o- und Fe_5C_2	-	8 - 10	-
MnCO_3	-	22 - 25	40 - 45
Wüstit I MnO	-	-	} 10 - 15
Wüstit II $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	-	30 - 40	
Spinell I $\text{Fe}_{2,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_4$	-	33 - 38	} 40 - 45
Spinell II $\text{Fe}_{2,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_4$	-	-	

Tabelle 2.13 Phasenzusammensetzung (Vol.-%) des Katalysators A bzw. B im kalzinierten Zustand, sowie nach unterschiedlichen Synthesedauern und Synthesedrücken

2.4.6 Versuche im Kreislaufreaktor

Um die Abhängigkeiten der Reaktion von den eingestellten Umsatzgraden und den daraus resultierenden Partialdrücken beschreiben zu können, wurden Versuche (V.-Nr. 7 - 7e) bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten im Kreislaufreaktor durchgeführt. Dabei wurde der Katalysator B eingesetzt und bei $P_{\text{ges}} = 1,65$ MPa ($P_{\text{sc}} = 1,5$ MPa) und $T = 543$ K untersucht. In Versuch 7 wurde der Katalysator analog zu den Versuchen im Rohrreaktor bei einer Raumgeschwindigkeit von 900 h^{-1} eingefahren. Die Ergebnisse dieser Versuche (Versuch 7 - 7e) werden im folgenden beschrieben.

2.4.6.1 Reaktionsgeschwindigkeiten und Partialdrücke

Während der Einfahrphase (V.-Nr. 7; $\dot{V} = 6,2$ l/h) stellten sich nach ca. 5 Stunden konstante Ergebnisse ein, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Ergebnissen von Versuch 7a ($\dot{V} = 6,0$ l/h) übereinstimmten. Die Ergebnisse der Einfahrphase werden deshalb nicht mehr gesondert aufgeführt. Während der einzelnen Versuchsabschnitte (7a - 7e) wurden zeitlich konstante Ergebnisse erhalten. In der Tabelle 2.14 sind die erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten und die korrespondierenden Partialdrücke der Komponenten H_2 , CO, H_2O und CO_2 für die unterschiedlichen eingestellten Strömungsgeschwindigkeiten aufgeführt. Die Verbrauchsgeschwindigkeit für das Synthesegas R_{ges} durchläuft in Abhängigkeit von den Partialdrücken ein Maximum, das sich bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 12 l/h einstellte. Auffällig ist dabei, daß die Maxima in den Verbrauchsgeschwindigkeiten der einzelnen Edukte bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen erzielt werden. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich H_2 wird bei Versuch 7c ($\dot{V} = 18$ l/h) erreicht, während das Maximum der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit bei Versuch 7b ($\dot{V} = 12$ l/h) zu beobachten ist.

Da nicht zu vermuten ist, daß bei der Wahl der Meßpunkte die Bedingungen für die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten getroffen wurden, kam eine Interpolationsmethode zur Ermittlung der optimalen Betriebspunkte zur Anwendung. Interpolationen über große Intervalle oder über kleine Mengen an Stützstellen mit Hilfe von Interpolationspolynomen sind schwierig, da die Polynome in diesen Fällen entweder ungenau werden, oder zu Schwingungen neigen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, Umsatzgrade und die Partialdrücke wurden daher in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit einem Spline-Interpolationsverfahren unterzogen /13/. Bei diesem Verfahren resultiert eine abschnittsweise definierte Interpolationsfunktion, die zweifach stetig und differenzierbar ist. Dies hat eine Minimierung der Gesamtkrümmung zur Folge und macht Spline-Funktionen besonders zur Meßwertinterpolation geeignet. Als zusätzliche Kriterien bei der Bestimmung der Spline-Funktion wurden die Bilanzen der Reaktanden herangezogen. Es ergab sich, daß eine Spline-Funktion 3.Grades das Geschehen physikalisch sinnvoll und mit hoher Genauigkeit wiedergibt. Die berechneten Betriebspunkte an denen die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten maximal werden, sowie die Unsicherheiten der Schätzung, sind in der Tabelle 2.15 wiedergegeben.

Versuch		7a	7b	7c	7d	7e
v	l/h	6,0	12,0	18,0	30,0	42,0
X _{CO}	%	63,87	40,09	18,68	9,22	5,75
X _{H₂}	%	37,15	30,05	22,16	9,31	5,53
p _{H₂}	kPa	832,2	858,6	891,4	951,2	967,0
p _{CO}	kPa	239,2	367,7	465,7	476,1	482,4
p _{H₂O}	kPa	153,1	104,0	50,9	25,2	15,8
p _{CO₂}	kPa	134,9	71,0	28,0	11,6	6,8
R _{H₂}	mol/g·h	6,03	9,75	10,79	7,55	6,28
R _{CO}	mol/g·h	5,18	6,50	4,55	3,74	3,27
R _{ges}	mol/g·h	11,21	16,25	15,33	11,30	9,55

Tabelle 2.14 Ermittelte Umsatzgrade, Partialdrücke und Reaktionsgeschwindigkeiten Versuch 7 (Kat. B)

Komponente i		CO	H ₂	Summe
R _i	mol/g·h	6,5 ± 0,1	10,8 ± 0,1	16,5 ± 0,2
v	l/h	11,4 ± 0,6	17,2 ± 0,7	13,9 ± 0,7
X _{CO}	%	42,5 ± 1,5	21,1 ± 1,2	32,5 ± 1,5
X _{H₂}	%	30,8 ± 0,7	23,3 ± 0,5	27,6 ± 0,9
p _{H₂}	kPa	855,7 ± 3,4	886,5 ± 2,0	868,5 ± 3,9
p _{CO}	kPa	335,7 ± 14,7	455,9 ± 4,5	405,0 ± 12,9
p _{H₂O}	kPa	109,0 ± 2,8	57,1 ± 2,4	85,9 ± 2,9
p _{CO₂}	kPa	76,8 ± 2,4	32,4 ± 2,0	54,3 ± 2,4

Tabelle 2.15 Betriebspunkte mit maximalen Kohlenmonoxid-, Wasserstoff- und Gesamtreaktionsgeschwindigkeiten

2.4.6.2 Selektivitäten

Die bei unterschiedlichen Umsatzgraden erzielten Selektivitätsdaten sind in der Tabelle 2.16 zusammengestellt.

Mit sinkenden Umsatzgraden an Kohlenmonoxid und H₂ ist eine leicht steigende Selektivität an Methan zu beobachten. Die Selektivitäten der C₂ - C₄-Kohlenwasserstoffe zeigen nur geringfügige Abhängigkeiten vom eingestellten Umsatzgrad.

Die C-Zahl-Verteilung für C₃ - C₁₆, charakterisiert durch die Wachstumswahrscheinlichkeit α , ist nur in geringen Maße von den eingestellten Umsatzgraden bzw. Partialdrücken abhängig. Mit zunehmenden Umsatzgraden ist ein leichter Anstieg der Wachstumswahrscheinlichkeiten zu beobachten.

Die Olefinanteile in den einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen steigen mit sinkenden Umsatzgraden bis ca. 40 % CO-Umsatz leicht an, um dann zu niedrigen Umsatzgraden stärker abzufallen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß das beobachtete Maximum in den Olefin/Paraffin-Verhältnissen in etwa bei den gleichen Umsatzgraden beobachtet wird, wie die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten.

In der Tabelle 2.16 sind ebenfalls die Selektivitäten an CO₂, sowie die Konvertierungskonstante K_{WGS},

$$K_{WGS} = \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}$$

die als Maß für die Einstellung des Konvertierungsgleichgewichtes angesehen werden kann. Mit steigendem Umsatzgrad werden höhere Selektivitäten an CO₂ und gleichzeitig auch höhere Werte für K_{WGS} beobachtet. Vergleicht man die ermittelten Werte für K_{WGS} mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_G = \exp \left[\frac{-\Delta G_R}{R \cdot T} \right]$$

für die Konvertierung, die bei 543 K einen Wert von 65,1 hat /14/, so stellt man fest, daß das Gleichgewicht bei weitem nicht eingestellt ist. Die Partialdrücke von Wasser und Kohlenmonoxid überwiegen deutlich. Mit zunehmenden Umsätzen wird K_{WGS} in Richtung auf die Gleichgewichtskonstante verschoben.

Die Selektivitäten der sauerstoffhaltigen Verbindungen sind ebenfalls in der Tabelle 2.16 aufgeführt. Die Selektivität der Alkohole und Ketone nimmt in signifikanter Weise mit zunehmenden Umsatzgraden an Wasserstoff und

Versuch		7a	7b	7c	7d	7e
v	l/h	6,0	12,0	18,0	30,0	42,0
X _{Co}	%	63,87	40,09	18,68	9,22	5,75
X _{H₂}	%	37,15	30,05	22,16	9,31	5,53
S* C ₁	%	11,02	10,97	12,74	15,00	16,75
S* C ₂	%	11,70	12,15	15,46	12,88	14,03
S* C ₃	%	15,31	16,59	18,37	18,38	17,75
S* C ₄	%	9,14	10,50	10,53	10,14	9,37
S CO ₂	%	31,90	28,87	26,19	23,98	23,12
K _{WGS}		3,07	1,59	1,05	0,92	0,86
S* O-halt. %		2,38	2,53	3,45	3,62	3,73
O/P-C ₂		0,78	0,95	0,44	0,29	0,22
O/P-C ₃		3,69	4,39	2,49	1,78	1,31
O/P-C ₄		3,42	3,87	2,47	2,14	1,40
α		0,73	0,72	0,71	0,61	0,58

* ohne Berücksichtigung von CO₂

Tabelle 2.16 Umsatzabhängigkeit der Selektivitäten Versuch 7 (Kat. B)

V.-Nr.		7a	7b	7c	7d	7e
v	l/h	6,0	12,0	18,0	30,0	42,0
X _{Co}	%	63,87	40,09	18,68	9,22	5,75
X _{H₂}	%	37,15	30,05	22,16	9,31	5,53
MeOH		6,59	8,03	9,51	11,39	15,30
EtOH		53,69	52,75	51,24	45,20	41,99
Aceton		4,55	3,92	3,36	2,35	1,43
2-PrOH		3,58	3,10	3,70	3,95	3,64
1-PrOH		18,21	18,78	19,42	18,70	17,67
MEK		2,44	2,28	1,88	2,03	1,96
2-BuOH		1,68	1,54	1,80	2,46	2,66
2-Me-PrOH		1,42	1,43	1,20	2,15	2,33
1-BuOH		7,83	8,16	7,90	11,77	13,03

Tabelle 2.17 Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Produkte
Versuch 7 Katalysator B (Fe/Mn) T = 543 K

Kohlenmonoxid ab. Diese Veränderung geht auch mit einer Veränderung in der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Fraktion einher, d.h. der Abfall ist bei einigen Verbindungen stärker ausgeprägt als bei anderen. Die Zusammensetzung innerhalb der sauerstoffhaltigen Verbindungen ist in der Tabelle 2.17 aufgeführt. Es ist festzustellen, daß der Anteil an Methanol mit zunehmendem Umsatzgrad an Kohlenmonoxid und Wasserstoff abfällt. Weiterhin ist bei niedrigen Umsatzgraden jeweils innerhalb einer C-Zahl-Fraktion eine bevorzugte Bildung an endständigen, bzw. nicht isomerisierten Verbindungen zu beobachten.

2.4.7 Fehlerbetrachtung und Reproduzierbarkeit

In Tabelle 2.18 sind die zufälligen Fehler der einzelnen Meßgrößen und der Betriebsbedingungen zusammengestellt.

Als Leitgröße für die Genauigkeit der durchgeführten Versuche und der verwendeten Analytik soll die Kohlenstoffbilanz herangezogen werden. Neben den aufgeführten zufälligen Meßfehlern treten bei den hier zu betrachtenden Versuchen auch unvermeidbare systematische Fehler auf.

Es ist aufgrund des Raoult'schen Gesetzes, das in Bezug auf Kohlenwasserstoffverbindungen annähernd ideal gilt, nicht möglich, mit der beschriebenen Anordnung von Kühlfallen alle Verbindungen, die nicht von der "On-Line"-Analytik erfaßt werden, auszukondensieren. So muß beispielsweise mit Verlusten von bis zu 17 % bei der C₅-Fraktion und von ca. 0,3 % bei der C₇-Fraktion gerechnet werden /2/.

Die sauerstoffhaltigen C₁-C₄-Verbindungen werden in der wässrigen Phase zusammen mit einer Kohlenwasserstoffphase auskondensiert. Ein geringer Teil dieser Verbindungen ist in der organischen Phase gelöst und wird bei der Analyse der wässrigen Phase nicht erfaßt. Im Extremfall kann der Verlust im Falle von Methyl-Ethyl-Keton bis zu 7 % betragen /5/.

Bei der Entnahme der Kondensate aus den Kühlfallen kommt es zu unvermeidlichen Verlusten, durch in den Fallen verbleibende Substanzen, die überschlägig mit ca. 1 - 2 % der gesamten eingesetzten Kohlenstoffmasse abgeschätzt werden können. Zusammenfassend kann nach der Fehlerfortpflanzung unter Berücksichtigung der genannten zufälligen und systematischen Fehler abgeschätzt werden, daß 97 - 98 % der eingesetzten Kohlenstoffmasse in Produkten und nicht umgesetztem Kohlenmonoxid wieder gefunden werden sollten. Die Streuung der Bilanz sollte

zwischen 3 und 4 % betragen. Die statistische Auswertung aller bilanzierten Versuche ergibt eine Kohlenstoffbilanz von

$$99,3 \pm 3,8 \, \%$$

Damit kann gesagt werden, daß die durchgeführten Versuche im Rahmen der Meßgenauigkeit exakt zu bilanzieren sind.

Meßgröße, Meßvorgang	rel. Fehler %
Temperatur	2
Druck	1
Volumenstrom	2
Wägungen	0,5
GC-Analytik	3
Gaszusammensetzung	3

Tabelle 2.18 Zufällige Fehler der verwendeten Meßgrößen und Meßvorgänge

Um zu überprüfen, ob der verwendete Reaktor bei den Versuchsbedingungen keine katalytische Aktivität aufweist, wurden zwei Blindversuche durchgeführt. Dabei kam einerseits ein Synthesegaspartialdruck von 0,83 MPa und andererseits ein Synthesegaspartialdruck von 8,1 MPa zur Anwendung. In beiden Fällen konnte keine katalytische Aktivität nachgewiesen werden. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die beobachteten Reaktionen einzig auf die katalytische Wirksamkeit der verwendeten Katalysatoren zurückgeführt werden können.

Inwieweit katalytische Effekte des Reaktionssystems und der nachgeschalteten Anlagenteile auf die erhaltenen Produkte gegeben sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abgeschätzt werden. Derartige Einflüsse erscheinen jedoch erfahrungsgemäß unwahrscheinlich, auch weil die Temperaturen in den nachgeschalteten Anlagenteilen niedrig gegenüber der Reaktionstemperatur sind.

Die Reproduzierbarkeit der Experimente wurde zum einen an den Katalysatoren A und B, die identische Zusammensetzungen aufwiesen, aber aus unterschiedlichen Katalysatorchargen stammten und zum anderen am Katalysator C getestet.

In der Tabelle 2.19 sind die wichtigsten Ergebnisse der Versuche 1b und 2a, die bei identischen Betriebsbedingungen und konstant gehaltenem Umsatzgrad durchgeführt wurden, sowie die Ergebnisse der Versuche 3 und 5, die bei konstanter Raumgeschwindigkeit von 900 h^{-1} durchgeführt wurden aufgeführt.

Die Meßergebnisse zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmungen. Dabei kann gesagt werden, daß die Reproduzierbarkeit hinsichtlich Selektivität und Aktivität sowohl bei unterschiedlichen Katalysatorchargen, als auch bei den beiden Betriebsmodi gegeben ist.

Versuch-Nr.		1b	2a	3	5
Katalysator		A	B	C	C
P_{sg}	MPa	0,83	0,83	0,83	0,83
Aktivität					
X_{CO}	%	76,0	74,3	14,5	15,3
RZA	$\text{mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$	6,01	5,68	1,18	1,31
Selektivität					
CO_2	%	41,7	39,5	21,8	22,5
$\text{C}_1\text{-KW}$	%	20,5	17,8	15,8	15,1
$\text{C}_2\text{-KW}$	%	14,7	14,7	14,9	16,3
$\text{C}_3\text{-KW}$	%	19,9	19,0	16,1	14,8
$\text{C}_4\text{-KW}$	%	13,3	12,5	9,4	9,0
O/P- C_2		0,39	0,53	1,23	1,03
O/P- C_3		3,19	3,52	4,92	4,35
O/P- C_4		3,55	3,87	4,50	4,35

Tabelle 2.19 Reproduzierbarkeit der Experimente durch Vergleich der Versuche 1b und 2a. sowie Versuche 3 und 5

2.5 Diskussion

Im folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche diskutiert. Dabei wird zunächst auf die Versuche eingegangen, die im Rohrreaktor durchgeführt wurden. An Hand der dabei erhaltenen Ergebnisse werden die Einflüsse der verschiedenen Promotormetalle auf die Aktivität und Selektivität, sowie der Einfluß des Betriebsdrucks erklärt. Anschließend werden die Ergebnisse aus den Versuchen mit den gradientenfreien Kreislaufreaktor diskutiert. Hierbei wird erläutert, welchen Einfluß unterschiedliche Umsatzgrade auf die Aktivität und Selektivität haben. Diese Einflüsse werden durch mathematische Beziehungen beschrieben.

2.5.1 Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten der Katalysatoren bei unterschiedlichen Betriebsdrücken

2.5.1.1 Einfluß der Promotormetalle auf Aktivität und Selektivität

Der Einfluß der Dotierungen mit Rh, La bzw. Cu auf den Eisen/Manganoxid-Fällungskatalysator wird im folgenden diskutiert. Dabei spielt einerseits das unterschiedliche Adsorptionsverhalten für CO und H₂ eine Rolle, als auch die Einflüsse der Promotorelemente auf die Textur und Phasenzusammensetzung.

- Rhodium

Der in dieser Arbeit verwendete rhodiumhaltige Fe/Mn-Katalysator zeichnete sich im unteren Druckbereich durch eine hohe Aktivität aus. Gleichzeitig wurde in diesem Falle eine hohe Hydrieraktivität beobachtet, die sich z.B. durch niedrige Olefinanteile in den Produkten äußerten. Die Selektivitäten zu sauerstoffhaltigen Produkten wurden durch die Rhodiumdotierung geringfügig erhöht, wenn im unteren Druckbereich gearbeitet wird.

Betrachtet man die Kinetik der Fischer-Tropsch-Reaktion, so stellt man häufig fest, daß die Reaktionsordnung für Wasserstoff bei etwa 1, für Kohlenmonoxid bei etwa 0 liegt [15,16]. Als Ursache wird gemeinhin angenommen, daß die Oberfläche der Katalysatoren fast vollständig mit Kohlenmonoxid und nur in geringem Maße mit Wasserstoff belegt ist. Der CO-Partialdruck hat somit keinen Einfluß auf die reaktionsfähige Menge an Kohlenmonoxid auf den aktiven Zentren. Katalysatoren die nun in besonderer Weise für die Adsorption von Wasserstoff geeignet sind, sollten demnach eine erhöhte Aktivität in der Fischer-Tropsch-Reaktion aufweisen.

wenn sie ebenfalls Kohlenmonoxid adsorbieren können. Auch wenn stark H_2 -adsorbierende Elemente selbst nicht in der Lage sind, über die FT-Reaktion Kohlenwasserstoffketten aufzubauen, kann ihre Anwesenheit z.B. in Eisenkatalysatoren doch die Aktivität steigern, in dem sie die Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche erhöhen. Wasserstoff kann dann durch einen "Spill-Over"-Effekt an das FT-aktive Element übergeben werden.

Vannice /17/ führte Adsorptionsexperimente an eisen- und rhodiumhaltigen SiO_2 -Trägerkatalysatoren durch. Dabei stellte sich heraus, daß an einem Rhodiumatom durchschnittlich 0,86 H-Atome, an einem Eisenatom 0,03 H-Atome adsorbiert werden. Die Aufnahme an CO betrug im Falle von Rhodium 0,074 CO/Metallatom und im Falle von Eisen 0,005 CO/Metallatom. Diese Befunde bestätigen die aktivierende und hydrierende Wirkung des Rhodiums als Promotor. Frühere Synthesversuche /12/ an Fe/Mn/Rh-Fällungskatalysatoren bestätigen die Befunde.

Auch die Selektivitätsergebnisse werden von diesem Effekt beeinflusst. Erwartungsgemäß findet man am Rhodium-haltigen Kontakt verstärkt hydrierte, also paraffinische Produkte.

Die in dieser Arbeit festgestellte geringe Steigerung der Selektivitäten zu sauerstoffhaltigen Verbindungen im unteren Druckbereich durch Rhodiumdotierung kann auf die Adsorptionseigenschaften des Kohlenmonoxids am Rhodium zurückgeführt werden. Pijolat und Perrichon /18/ untersuchten die Alkoholsynthese aus CO und H_2 an einem Fe/Al_2O_3 -Katalysator und führten die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte auf die Insertion von molekular adsorbiertem CO in Metall-Alkyl-Spezies auf der Oberfläche zurück. Sie gaben die Empfehlung, zur Steigerung der sauerstoffhaltigen Produkte, Eisen-Katalysatoren mit solchen Elementen zu dotieren, die bevorzugt CO molekular adsorbieren. Die molekulare Adsorption von CO ist nach Ponec und van Barneveld /19/, die die Dissoziationsenergien für Metall-O- bzw. Metall-C-Bindungen mit der Dissoziationsenergie des Kohlenmonoxids verglichen, an Rhodium bevorzugt.

Ein weiteres Kriterium, das das Selektivitätsverhalten bei Rhodium enthaltenden Katalysatoren bestimmt, ist der Oxidationszustand des Rhodiums. Hiervon hängt auch in entscheidendem Maße ab, in welcher Form CO adsorbiert und wie die Selektivität zu sauerstoffhaltigen Produkten beeinflusst wird. Watson und Somorjai /20/ konnten zeigen, daß die Bildung sauerstoffhaltiger Spezies jedoch in entscheidendem Maße vom Vorhandensein oxidierten Rhodiums (Rh^+) abhängt. So bildeten sich aus einem Gemisch von Ethen, CO und H_2 nur an solchen Katalysatoren sauerstoffhaltige C_3 -Verbindungen, die oxidierte Rhodium-Spezies in der Oberfläche aufwiesen. Deren Existenz wurde durch AES-Untersuchungen belegt. Watson und Somorjai /20/ ziehen den Schluß, daß Rhodium in oxidischer Matrix verstärkt

sauerstoffhaltige Verbindungen liefern sollte, wenn die Matrix die Rh^+ -Spezies stabilisieren kann. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen scheint die Existenz dieser Spezies, wenn überhaupt, nur bei niedrigen Synthesedrücken möglich zu sein, bei denen die Reaktionsatmosphäre auf Grund des hohen CO_2 -Anteils einen oxidierenden Charakter aufweist. Die Komplexität dieses Effektes wird deutlich, wenn man bedenkt, daß Rhodium in Abhängigkeit von der Oxidationszahl eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächenstrukturen mit CO bilden kann [21]. Die Ergebnisse der oberflächenanalytischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kapitel 3.3.1.2) widersprechen jedoch der Existenz von Rh^+ -Spezies. Die einzigen nachgewiesenen Oxidationsstufen am Rhodium waren Rh^0 und Rh^{3+} .

- Lanthan

Die Dotierung des Fe/Mn-Basiskatalysators mit Lanthan führte zu einer deutlichen Verringerung der Aktivität. Die Veränderungen, die durch die Erhöhung des Betriebsdrucks hervorgerufen wurden, waren bei den lanthanhaltigen Katalysator C weniger stark ausgeprägt als bei den anderen Katalysatoren. Im oberen Druckbereich weist der lanthanhaltige Katalysator C die höchsten Olefin/Paraffin-Verhältnisse auf.

Vermutlich ist die niedrige Aktivität des lanthanhaltigen Kontaktes C, auf eine Anreicherung des Lanthans auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen, bei der sich auch die Dispersion des katalytisch aktiven Eisens und des Lanthans verändern. Bell et al. [22] untersuchten Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf Palladiumbasis, wobei La_2O_3 und SiO_2 als Trägermaterialien verwendet wurden. Die Autoren konnten mit Hilfe oberflächenanalytischer Methoden zeigen, daß die Dispersion des katalytisch aktiven Metalls durch die Anwesenheit von Lanthan herabgesetzt wird. Andererseits zeigte Lanthan das Bestreben, sich in einer dünnen, feindispersen Schicht auf der Oberfläche anzureichern und so das aktive Metall zu überdecken. Auf Grund der geringeren Dispersion des aktiven Katalysatormetalls steht den Reaktionsteilnehmern eine geringere Zahl aktiver Zentren zur Verfügung. Dieser Effekt wird durch die Überlagerung mit Lanthan noch weiter verstärkt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte XPS-Untersuchung des synthesesegelaufenen, lanthanhaltigen Katalysators C (vgl. Kap. 3.3.2) zeigte eine Konzentration von 19 At.-% La in der Oberfläche gegenüber ca. 5 At.-% im Volumen. Das Lanthan in der Oberfläche lag dabei in sehr fein verteiltem Zustand vor.

Lanthan wurde in der Vergangenheit meistens in Form des La_2O_3 als Träger eingesetzt, sodaß sich die meisten Literaturquellen auf diese Trägerkatalysatoren beschränken. Ponec et al. /23/ untersuchten die Aktivität von Pd-Katalysatoren bei der Hydrierung von CO zu Methan und Methanol. Dabei setzten die Autoren sowohl Pd-Katalysatoren ein, die mit La-Verbindungen promotiert waren, als auch einen Pd/ La_2O_3 -Trägerkatalysator ein; die Ergebnisse wurden mit einem La-freien Pd-Katalysator verglichen. Bei den lanthanhaltigen Katalysatoren beobachteten Ponec et al. /23/ eine niedrigere Aktivität als an nicht La-dotierten Kontakten. Dotierungen mit Metalloxiden der III. und IV. Gruppe des Periodensystems an Cu/Zn-Katalysatoren zur Methanolsynthese führten Ramarosan et al. /24/ durch. Dabei zeigte sich, daß die La-Dotierung die Aktivität sowohl bezüglich der Kohlenwasserstoffe, als auch bezüglich der sauerstoffhaltigen Verbindungen vermindert und die CO_2 -Selektivität herabsetzt. Die Autoren führten weiterhin Versuche bei 11 MPa mit Mischungen aus CO_2 und H_2 durch und beobachteten an La-dotierten Kontakten eine CO_2 -Umsetzung zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen. Die niedrigen CO_2 -Selektivitäten, die am lanthanhaltigen Katalysator C im oberen Druckbereich beobachtet werden, sind also möglicherweise, auf eine Weiterreaktion des CO_2 zu Kohlenwasserstoffen zurückzuführen.

Für Rhodium-Trägerkatalysatoren beobachtete Ichikawa /25/, daß die Selektivität der Katalysatoren von der Acidität der Träger abhing. Stark acide Oxide, wie Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 oder WO_3 , führen zu einer bevorzugten Bildung von Methan. Schwach saure bis schwach basische Oxide, wie La_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 oder ThO_2 , lenkten die Selektivitätsverteilung innerhalb der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Richtung Ethanol, während stark basische Träger für eine bevorzugte Bildung von Methanol sorgten. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen zeigt der Katalysator mit La-Dotierung, im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren, im oberen Druckbereich keine Bevorzugung von Methanol bei den sauerstoffhaltigen Produkten. Ethanol ist die hauptsächlich gebildete O-haltige Spezies. Dieser Effekt könnte ebenfalls auf die Acidität des La im Katalysator zurückgeführt werden.

Die im unteren Bereich geringfügig höheren Selektivitäten zu sauerstoffhaltigen Verbindungen am lanthanhaltigen Katalysator können vermutlich darauf zurückgeführt werden, daß das in der Oberfläche angereicherte La_2O_3 nur schwer reduzierbar ist. Metalloxide sind jedoch besser für die Bildung von sauerstoffhaltigen Verbindungen geeignet als reduzierte Metalle, wie neben Poels et al. /23/ auch Watson und Somorjai /26/ feststellten.

- Kupfer

Die Promotierung des Fe/Mn-Katalysators mit Kupfer führte zu einer deutlich gesteigerten Aktivität bei Betriebsdrücken unterhalb von ca. 4 MPa. Über den gesamten Druckbereich wurden im Falle des kupferhaltigen Katalysators eine geringe Olefinisomerisierung beobachtet, d.h. die Doppelbindung wurde überwiegend am Kettenende angetroffen.

Kupfer wird häufig in Fischer-Tropsch-Katalysatoren verwandt. Eisen/Kupfer-Systeme werden dabei vorwiegend durch gemeinsame Fällung hergestellt. Die mit der Kupferzugabe verbundene Aktivitätssteigerung, die auch in dieser Arbeit bestätigt wird, ist wahrscheinlich auf die bessere Reduktion der Fe/Cu-Systeme zurückzuführen ist. Der Kupferzusatz ist in den meisten Fällen ein Reduktionshilfsmittel. Bei kupferhaltigen Fischer-Tropsch-Katalysatoren können bei erheblich niedrigeren Temperaturen gleich gute Reduktionsergebnisse wie an kupferfreien Kontakten erzielt werden /27/. Obwohl Kupfer selbst nur sehr schlecht Wasserstoff dissoziativ adsorbieren kann, ist es in Verbindung mit anderen Metallen sehr wohl in der Lage Wasserstoff zu binden. Dies geschieht, wie Goodman und Peden /28/ zeigen konnten, durch einen "Spill-Over"-Effekt, bei dem Kupfer den bereits adsorbierten Wasserstoff von anderen Metallen übernimmt.

Im System Eisen/Mangan konnte die aktivierende Wirkung von Kupfer bereits nachgewiesen werden. Dotierungen mit 5 und 10 % Kupfer eines Katalysators mit einem Fe/Mn-Verhältnis von 1 führten zu einer Aktivitätssteigerung /29/. Lindner /30/ führte photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Fe/Mn-Katalysatoren mit Kupferdotierung zwischen 1 und 10 % durch und stellte bei kupferdotierten Katalysatoren einen erhöhten Reduktionsgrad des Eisens fest. Unter der Annahme, daß der Gehalt an Fe^0 in der Katalysatoroberfläche ein Maß für die Katalysatoraktivität ist, kam er für den Fe/Mn-Katalysator mit einem Fe/Mn-Verhältnis von 1:1 zu dem Schluß, daß der optimale Kupfergehalt in der Größenordnung von 1 % liegen müßte.

Kienemann et al. /31/ untersuchten bei einem Druck von 10 MPa den Einfluß einer Reihe von Promotoren, u.a. auch Kupfer, auf das katalytische Verhalten eines Fe/SiO₂-Katalysatorsystems. Auch bei diesen Arbeiten führte die Kupferdotierung zu einer gesteigerten Aktivität, sowie zu niedrigeren Selektivitäten zu sauerstoffhaltigen Verbindungen. Dieser Rückgang wird auf die höhere Reduktion der kupferhaltigen Kontakte auch während der Synthese zurückgeführt. Zur Bildung der sauerstoffhaltigen Verbindungen sollen nach mehreren Arbeiten /23,26/ bevorzugt Metalle in höheren Oxidationszuständen verantwortlich sein. Die Kupferdotierung bewirkt nun auch während der Synthese einen höheren Reduktionsgrad des Katalysators, sodaß die oxidischen Strukturen, die für die

Bildung der sauerstoffhaltigen Verbindungen nötig sind, nicht oder nur bedingt ausgebildet werden. Die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte, hauptsächlich Methanol, ist auch am Kupfer selber möglich /32/, tritt aber auf Grund der geringen Kupfergehalte in den Hintergrund.

2.6.1.2 Einfluß des Synthesegaspartialdrucks und der Betriebszeit auf Aktivität und Selektivität

Mit zunehmendem Betriebsdruck wird bei allen Katalysatoren eine Abnahme der Aktivität für die FT-Reaktionen beobachtet. Beim Basiskatalysator A/B durchläuft die Aktivität bei 1,5 MPa Synthesegaspartialdruck ein Maximum. Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Müller /33/ über den Einfluß des Betriebsdrucks (0,85 - 9 MPa) auf die katalytische Aktivität von Eisen/Mangan-Katalysatoren. Auch Copperthwaite et al. /34/, die den Einfluß des Betriebsdruckes auf die Wirkungsweise von Fe/MnO- und Co/MnO-Katalysatoren im Bereich von 0,3 - 0,85 MPa untersuchten, stellten eine Zunahme der Aktivität mit steigendem Druck, bei gleichzeitig sinkender Olefinselektivität fest.

Diese Zunahme der katalytischen Aktivität kann vermutlich auf eine verbesserte CO-Insertion in Metall-Alkyl-Bindungen auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden. Pijolat und Perrichon /18/ führten Versuche zur Alkoholbildung aus Synthesegas an einem Fe/Al₂O₃-Katalysator bei Betriebsdrücken von 0,8 - 3 MPa durch. Die Autoren stellten ebenfalls fest, daß die CO-Umsatzgeschwindigkeit zu Alkoholen und Kohlenwasserstoffen mit dem Druck zunahm, was darauf zurückzuführen sei, daß CO bei höheren Drücken besser in Metall-Alkyl-Bindungen auf der Oberfläche eingeschoben wird.

Mit einer weiteren Steigerung des Betriebsdrucks über ca. 2 - 3 MPa hinaus wird bei allen Katalysatoren eine deutliche Abnahme der Aktivität, bei gleichzeitig sinkenden Olefinanteilen und verminderter CO₂-Selektivität beobachtet. Diese Veränderungen sind sowohl mit steigendem Betriebsdruck, als auch mit fortschreitender Betriebszeit zu beobachten. Drucksteigerung über ca. 3 MPa hinaus bewirkt dabei besonders drastische Veränderungen. Die Abnahme der katalytischen Aktivität bei höheren Synthesedrücken kann auf die Bildung einer Mangancarbonatphase, das mittels XRD nachgewiesen wurde, zurückgeführt werden. Die Bildung des sehr stabilen Mangancarbonats ist bei den verwendeten Bedingungen thermodynamisch umso wahrscheinlicher je höher die Partialdrücke an CO und CO₂ sind. Mangancarbonat wird auch schon bei Betriebsdrücken von rund 1 MPa gebildet, wie in einer früheren Arbeit /12/ an einem Fe/Mn/Rh-Katalysator nachgewiesen werden konnte. Dabei zeigte sich, daß mit zunehmender Betriebsdauer

der Gehalt der MnCO_3 -Phase zunahm. Die von Versuchsabschnitt zu Versuchsabschnitt erfolgten Druckerhöhungen bewirkten jeweils eine Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit für das Mangancarbonat. Dem MnCO_3 kann keinerlei Syntheseaktivität zugeordnet werden, sodaß auf seine Bildung die Aktivitätsabnahme zurückgeführt werden kann. Aktivitätsabnahmen bei Eisen/Mangan-Katalysatoren beobachteten auch Pennline et al. /35/. Dieser Effekt stellte sich bei hohen Mangangehalten stärker ein, als bei niedrigen. Die Autoren konnten in ihren synthesesgelaufenen Kontakten ebenfalls Mangancarbonat nachweisen.

Die Erhöhung des Betriebsdrucks bringt bis ca. 2 MPa eine Erhöhung des Verhältnisses von 1-Buten zu 2-Buten mit sich. Bei weiterer Drucksteigerung wird wieder eine Abnahme des 1-/2-Buten-Verhältnisses beobachtet. Der kupferhaltige Kontakt weist dabei den größten, der rhodiumhaltige Katalysator die geringsten Gehalte an 1-Buten auf. Das thermodynamische Gleichgewicht bei 543 K liegt bei einem Verhältnis von 1-Buten zu 2-Buten von 0,5 /36/, diesem Werte nähern sich die Ergebnisse mit steigendem Betriebsdruck an. Die Bevorzugung des 2-Butens bei höheren Drucken hängt mit der Abnahme der Aktivität zusammen. Um bei abnehmender Aktivität den vorher eingestellten Umsatz aufrecht erhalten zu können, wird vom elektronischen Regelsystem der Synthesegasstrom gedrosselt. Durch die Verlängerung der Kontaktzeiten werden Folgereaktionen, zu denen die Isomerisierung zum 2-Buten zu rechnen ist, bevorzugt. Das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren kann jedoch nicht über die Aktivität bzw. die unterschiedlichen Kontaktzeiten erklärt werden, da die beiden aktivsten Katalysatoren D (Fe/Mn/Rh) und E (Fe/Mn/Cu) völlig unterschiedliche Ergebnisse erbrachten.

Die beobachtete Abnahme der Selektivität an CO_2 mit zunehmendem Betriebsdruck scheint ebenfalls im Zusammenhang mit der MnCO_3 -Bildung diskutiert werden zu müssen. So soll nach Copperthwaite et al. /37/ MnO als Festkörperphase besonders verantwortlich für die CO_2 -Bildung sein. Mit der Bildung der MnCO_3 -Phase steht aber nun weniger MnO für die Konvertierung zur Verfügung.

Beim lanthandotierten Katalysator C sind die beobachteten Veränderungen hinsichtlich der Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom Betriebsdruck und von der Betriebszeit schwächer ausgeprägt als bei den anderen verwendeten Katalysatoren. Diese Beobachtung kann darauf zurückzuführen sein, daß hauptsächlich das verstärkt auf der Oberfläche befindliche, feinverteilte Lanthan durch die Reaktionsatmosphäre beeinflusst wird. Lanthan kann auf Grund der leicht möglichen Oxidationsstufenwechsel eine Vielzahl von Oberflächenspezies, wie beispielsweise das thermodynamisch begünstigte $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ bilden /22/, so daß die

ursprüngliche Phasenzusammensetzung bezüglich des syntheseaktiven Fe/Mn auch bei höheren Drücken erhalten bleibt.

Der Effekt, daß im Falle des Basiskatalysators mit zunehmendem Synthesegaspartialdruck die Selektivität zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen ansteigt, könnte zumindest teilweise thermodynamisch/kinetisch erklärt werden. So soll nach Klier et al. /38/, die Untersuchungen zur Methanol-Synthese durchführten, ein optimales Verhältnis der Gase H_2 , H_2O , CO und CO_2 existieren, bei dem sich sauerstoffhaltige Oberflächenspezies bevorzugt bilden und so zur Bildung der O-haltigen Produkte verstärkt beitragen. Der Grund könnte in einem optimalen Redox-Verhalten der Atmosphäre im Reaktionssystem gesehen werden. Dies würde auch die veränderten Selektivitäten bei dem Versuch mit niedrigerem CO-Umsatzgrad erklären.

2.5.2 Veränderungen von Aktivität und Selektivität mit unterschiedlichen Umsatzgeraden

Im folgenden werden die Ergebnisse der Versuche, die im Kreislaufreaktor mit dem Ziel durchgeführt wurden, die Aktivitäts- und Selektivitätsveränderungen in Abhängigkeit vom Umsatzgrad zu beschreiben, diskutiert. Dabei werden zunächst die Selektivitätsveränderungen beschrieben. Die Änderungen der Aktivität mit dem Umsatzgrad werden anschließend mit Hilfe mathematischer Gleichungen beschrieben.

2.5.2.1 Einfluß des Umsatzgrades auf die Selektivität

- Olefin/Paraffin-Verhältnisse

Betrachtet man die Selektivitäten die bei Versuch 7 (vgl. Kapitel 2.4.6.2, Tabelle 2.16) in Abhängigkeit vom Umsatz erhalten wurden, so fällt der Verlauf der Olefin/Paraffin-Verhältnisse am stärksten ins Auge. Die Olefin/Paraffin-Verhältnisse steigen mit sinkendem Umsatz leicht an und fallen unterhalb von 40 % CO-Umsatzgrad stärker ab.

Malessa /2/ untersuchte die Abhängigkeit der Selektivitäten vom CO-Umsatzgrad in einem Bereich von 45 - 75 %. Er beobachtete bei Versuchen im Rohrreaktor zwischen 40 und 60 % CO-Umsatz geringe Abhängigkeiten, oberhalb von 60 % CO-Umsatzgrad nahmen die paraffinischen Produktanteile überproportional zu.

Übereinstimmend wurden auch in dieser Arbeit im Umsatzbereich von 40 - 50 % nur geringe Veränderungen beobachtet. Die Werte für die Olefin/Paraffin-Verhältnisse lagen in derselben Größenordnung.

Um die Abnahme der Olefin-Anteile in den einzelnen C-Zahl-Fractionen zu deuten, können mechanistische Betrachtungen herangezogen werden. Nach Gaube und König /15/ stellen die 1-Alkene die Primärprodukte der Fischer-Tropsch Synthese dar. Diese primären 1-Alkene können nun weitere Isomerisierungs- und Hydrierreaktionen erleiden. Sie stellen also nur Zwischenprodukte der Reaktion dar. Bei hohen Umsatzgraden herrscht nun ein hoher Produktpartialdruck im Reaktionssystem vor. Die Isomerisierungs- und Hydrierreaktionen, die als Folgereaktionen ablaufen, sind also begünstigt. Dieser Effekt kommt in Kreislaufreaktoren stärker zum tragen, da hier verglichen mit einem Festbetrohrreaktor bei gleichem Umsatzgrad integral höhere Produktpartialdrücke vorliegen.

Die Abnahme der Olefin/Paraffin-Verhältnisse von 40 % Kohlenmonoxidumsatz zu sehr niedrigen Umsatzgraden ist schwieriger zu deuten und scheint eine Besonderheit des verwendeten Fe/Mn-Oxid-Fällungskatalysators ohne Dotierungen zu sein. Bei anderen FT-Experimenten mit Fe/Mn-Katalysatoren steigen die Olefin/Paraffin-Verhältnisse auch bei Einstellung von niedrigeren Umsatzgraden. So beobachtete Gantz /4/ einen Anstieg der Olefin-Anteile bei Verwendung eines Mn/Fe/Zn/K/Cu/Si/Al-Katalysators bis hinunter zu 10-15 % CO-Umsatzgrad. Die Matrix an Katalysatornebenkomponenten führt in diesem Fall vermutlich zu einer Stabilisierung des Kontaktes im Hinblick auf Reduktions- und Oxidationsvorgänge.

Betrachtet man das Reduktionspotential der Gasmischung im Reaktionsraum, so wird dieses in der Hauptsache durch die vorliegenden Partialdrücke der reduzierenden Komponenten Kohlenmonoxid und Wasserstoff einerseits und den Partialdrücken der oxidierenden Komponenten Wasser und Kohlendioxid andererseits bestimmt /39/. Malessa /2/ versuchte über die Berechnung von Simultangleichgewichten im System $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ abzuschätzen, unter welchen Partialdruckverhältnissen an Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Wasser und Kohlendioxid oxidierende oder reduzierende Bedingungen vorliegen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß keine Mischphasenbildung auftritt, konnte er zeigen, daß bei Verwendung eines H_2/CO -Verhältnisses im Eingangsgas von 2 und einer CO_2 -Selektivität von 20 - 40 %, also den hier vorliegenden Verhältnissen, unterhalb von 40 - 50 % CO-Umsatzgrad die Reduktion von Fe_3O_4 zum metallischen Eisen thermodynamisch möglich ist. Diese Überlegungen decken sich mit der Beobachtung aus der Anfahrphase der Katalysatoren, daß frisch reduzierte Katalysatoren nur geringe Mengen an Olefinen bilden. Erst mit fortschreitender Synthesedauer erreichten die Katalysatoren hohe

Olefin/Paraffin-Verhältnisse. Kölbel und Engelhardt /40/ untersuchten im Rahmen ihrer Arbeiten zur Umsetzung von Wasser und Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen den Einfluß des H_2O/CO -Verhältnisses auf den Reduktionsgrad eines Eisen-Trägerkatalysators. Oberhalb eines H_2O/CO -Verhältnisses von etwa 0,5 beobachteten die Autoren eine Abnahme des Reduktionsgrades ihres Kontaktes. Obwohl in der Arbeit Wasserstoff und Kohlendioxid keine Rolle spielen, stützen die Ergebnisse die Interpretation einer reduktiven Katalysatorveränderung im unteren Umsatzbereich.

- Wachstumswahrscheinlichkeiten

Die geringeren Veränderungen in der Wachstumswahrscheinlichkeit können damit erklärt werden, daß sich das Verhältnis der Partialdrücke von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid nur geringfügig ändert. Dieses Verhältnis beeinflusst die Wachstumswahrscheinlichkeiten wesentlich stärker als die absoluten Änderungen in den Partialdrücken. Baerns /41/ gibt folgende Beziehung für die Abhängigkeit der Wachstumswahrscheinlichkeit α von den Partialdrücken der Synthesegaskomponenten an:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \text{const.} \cdot \frac{p_{CO}^{0,205}}{p_{H_2}^{0,253}}$$

die für einen Fe/V-Katalysator abgeleitet wurde. Ähnliche Beziehungen wurden in der Literatur wiederholt angegeben /42,43/.

- Sauerstoffhaltige Verbindungen

Mit sinkendem Umsatzgrad an Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden steigende Selektivitäten zu sauerstoffhaltigen Produkten beobachtet. Der Effekt, daß niedrige Umsatzgrade die Nebenreaktion zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen etc. steigern, ist seit langem bekannt und häufig beschrieben worden /36/. Bei der technischen Synthese von Methanol aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff /32/ wird zur Steigerung der Selektivität zu Methanol dem eingesetzten Synthesegas je nach Katalysator und

Betriebsbedingungen zwischen 2 und 4 % Kohlendioxid zugesetzt. Höhere und niedrigere Kohlendioxidgehalte wirken sich ungünstig auf die Synthese aus. Einer der Gründe ist in der Beeinflussung der Konvertierungsreaktion unter CO-Gewinn zu sehen. In der Literatur werden jedoch auch mechanistische Begründungen angeführt, die durchaus auch für die Fischer-Tropsch-Synthese ihre Gültigkeit haben. In verschiedenen Arbeiten /44-46/ konnte die Existenz von Formiat- bzw. Alkoxyspezies auf der Oberfläche der Katalysatoren unter Synthesebedingungen mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Deluzarche et al. /44/ und Razzaghi et al. /31/ führen die Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte auf diese Formiat-spezies als Zwischenstufe zurück. Diese Formiat-spezies können sowohl aus Kohlenmonoxid über eine Einschubreaktion gebildet werden, als auch in noch stärkerem Maße aus adsorbiertem Kohlendioxid /38/. Für ihre Bildung sollte nun ein Optimum der Partialdrücke und damit der Oberflächenbelegungen an den Komponenten H_2 , CO , CO_2 und H_2O existieren. Bei hypothetischer Abwesenheit von Kohlendioxid und Wasser sollte die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte auf Grund der nicht ablaufenden Reaktion vom CO_2 zum Formiat und der fehlenden Stabilisierung gebildeter Formiatstrukturen durch Hydroxylspezies stark eingeschränkt sein. In Gegenwart hoher Kohlendioxidpartialdrücke sollte die starke CO_2 -Adsorption zu einer Blockierung der für die Formiatbildung aktiven Zentren führen, die Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte wäre somit gehemmt. Herman et al. /47/, sowie Klier et al. /38/ konnten diese Überlegungen bei der Untersuchung der Methanol-Synthese an Cu/ZnO -Katalysatoren bestätigen. Die starke Adsorption von Kohlendioxid konnten die Autoren mittels transientscher Experimente verdeutlichen.

2.5.2.2 Einfluß des Umsatzgrades auf die Aktivität

Die Messungen, die bei unterschiedlichen Umsätzen, aber sonst gleichen Bedingungen (T , P) durchgeführt wurden, können nicht zu einer kinetischen Betrachtung des Reaktionsgeschehens herangezogen werden, da die Partialdrücke der Schlüsselkomponenten nur in einem engen Bereich variieren.

Das Reaktionsgeschehen wurde durch die folgende Gleichung befriedigend beschrieben:

$$R_{CO+H_2} = k_0 + k_1 \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{CO}} + k_2 \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{CO_2}}$$

$$\begin{aligned} k_0 &= 4,83 \cdot 10^1 \\ k_1 &= -7,25 \\ k_2 &= -1,04 \cdot 10^1 \end{aligned}$$

deren Konstanten durch ein nicht lineares Simplex-Verfahren nach Nelder und Mead /48/ ermittelt wurden. Ein Vergleich von berechneten und gemessenen Abreaktionsgeschwindigkeiten ist in Tabelle 2.20 aufgeführt.

v	X _{CO} / %	$r_{\text{CO}+\text{H}_2}$	
		$\frac{\text{mol}}{\text{Kg}_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}}$	
		gemessen	berechnet
6,0	63,87	11,21	11,25
12,0	40,09	16,25	16,12
18,0	18,68	15,33	15,50
30,0	9,22	11,30	11,20
42,0	5,75	9,55	9,58

Tabelle 2.20 Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten Gesamtreaktionsgeschwindigkeiten

Die Beschreibung des Reaktionsgeschehens durch mathematische Gleichungen ist nur als reine Beschreibung für den speziellen Fall sinnvoll. Da der Katalysator selbst bei den Messungen verändert wird, können aus den oben entwickelten Gleichungen keinerlei Rückschlüsse auf die Kinetik gezogen werden.

Literatur

Kapitel 2

1. Kruissink E.C.; in Delmon B., Jacobs P.A., Poncelet G. (Eds.), "Preparation of Catalysts", II., S.143, Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1979.
2. Malessa R.; Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1985.
3. Berty J.M.; Chem.Eng.Prog., 70 (1974), 78.
4. Gantz U.; Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1980.
5. Richter B., Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1984.
6. Jacobs J., Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1981.
7. Fa. E.Merck(Hrsg); "Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex", Darmstadt, ohne Jahr.
8. Jander G., Blasius E.; "Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum", 10.Aufl., Hirzel-Verlag, Stuttgart 1977.
9. Sermon P.A., Bond G.C., Catalysis Rev., 8 (1974), 211.
10. Pichler H., Schulz H., Kühne D.; Brennst.Chem., 49 (1968),344.
11. Pichler H., Schulz H., Chem.Eng.Techn. 42 (1970),1162.
12. Richter B., Baerns M.; Chem.Ztg., 109 (1985), 395.
13. Bronstein I.N., Semendjajew K.A.; Taschenbuch der Mathematik, 20. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Thun - Frankfurt/Main 1981.
14. Stull D.R., Prophet H.; JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., National Bureau of Standards, Washington D.C. 1971.
15. König L., Gaube J.; Chem. Ing. Techn., 55 (1983), 14.
16. Anderson R.B.; in "Catalysis"(Emmett P.H., Ed), Vol.4, Reinhold, Princeton, New Jersey 1956.
17. Vannice M.A.; J. Catal., 50 (1977), 228.
18. Pijolat M., Perrichon V.; Appl.Catal., 13 (1985), 321.
19. Ponc V., van Barneveld W.A.; Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 18 (1979), 269.
20. Watson P.R., Somorjai G.A.; J.Catal., 72 (1981), 347.
21. Rice C.A., Worley S.D., Curtis C.W., Guin J.A., Tarrer A.R.; J.Chem.Phys., 74 (1981), 6487.
22. Fleisch T.H., Hicks R.F., Bell A.T.; J.Catal., 87 (1984), 398.

23. Driessen J.M., Poels E.K., Hindermann J.P., Ponec V.; J.Catal., 82 (1983), 26.
24. Ramaroson E., Kieffer R., Kiennemann A.; Appl.Catal., 4 (1982), 281
25. Ichikawa M.; Bull.Chem.Soc.Jpn., 51 (1978), 2268.
Bull.Chem.Soc.Jpn., 51 (1978), 2273.
26. Watson P.R., Somorjai G.A.; J.Catal., 74 (1982), 282.
27. Dry M.E.; Catal.Sci.Technol., 1 (1981), 159.
28. Goodman D.W., Peden C.H.F.; J.Catal., 95 (1985), 321.
29. Pniak B., Baerns M.; unveröffentlichte Ergebnisse.
30. Lindner U.; Diplomarbeit, Ruhr-Universität, Bochum 1987.
31. Razzaghi A., Hindermann J.P., Kiennemann A.; Appl.Catal., 13 (1984), 193.
32. Marschner F., Möller F.W.; "Methanol" in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd.16, 4.Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1977.
33. Müller K., Dissertation, Technische Universität Berlin, 1986.
34. Copperthwaite R.G., Hutchings G.J., van der Riet M., Woodhouse J.; Ind.Eng.Chem.Res., 26 (1987), 869.
35. Pennline H.W., Zarochak M.F., Tischer R.E., Schehl R.R.; Appl.Catal. 21 (1986), 313.
36. Schulz H., Cronje J.H.; "Kohle, Fischer-Tropsch-Synthese" in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd.14, 4.Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1977.
37. Copperthwaite R.G., unveröff. Ergebnisse, zit. nach: Copperthwaite R.G., Hutchings G.J., van der Riet M., Woodhouse J.; Ind.Eng.Chem.Res., 26 (1987), 869.
38. Klier K., Chatikavanij V., Herman R.G., Simmons G.W.; J.Catal., 74 (1984), 343.
39. Shultz J.F., Hall W.K., Seligman B., Anderson R.B.; J.Am.Chem.Soc., 77 (1955), 213.
40. Kölbel H., Engelhardt F.; Erdöl und Kohle, 5 (1952), 1.
41. Baerns M.; Proc. 9th Ib.Am.Congr.Catal., Lissabon 1984, 222.
42. Satterfield C.N., Huff G.A.; J.Catal., 73 (1982), 187.
43. Nijs H.H., Jacobs P.A.; J.Catal., 65 (1980), 328.
44. Deluzarche A., Hindermann J.P., Kieffer P., Cressely J., Kiennemann A.; Bull.Soc.Chim.France (1982) II-329.
45. Ueno A., Onishi T., Tamaru K.; Trans.Faraday Soc., 66 (1970), 756.

46. Zhang B.H., Schrader G.L.; J.Catal., 95 (1985), 325
47. Herman R.G., Klier K., Simmons G.W., Finn B.P., Bulko J.B., Kobylinski T.P., J.Catal., 56 (9179), 407.
48. Nelder J.A., Mead R.; Computer J., 7 (1965), 69.

3. Katalysatorcharakterisierung mittels oberflächenspektroskopischer Untersuchungsmethoden

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Mit Röntgenstrahlung ist es möglich, sowohl Valenz-, als auch Rumpfelektronen vom Kern abzulösen. Bei der XPS-Methode wird die kinetische Energie der abgelösten Elektronen gemessen. Wird bei einem Atom oder Molekül mittels Röntgenstrahlung der Energie $h \cdot \nu$ ein Elektron abgelöst, so muß die Ionisierungsenergie, d.h. die Bindungsenergie (E_B) des betreffenden Elektrons aufgebracht werden. Für die kinetische Energie (E_{kin}) des freiwerdenden Elektrons gilt dann:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_B$$

Das verbleibende "Loch", z.B. in der K-Schale kann auf zwei verschiedene Weisen gefüllt werden. Einerseits kann unter Geltung der Auswahlregeln ein Elektron aus der L-Schale die Lücke füllen, wobei die freiwerdende Energie als Röntgenquant (Röntgenfluoreszenz) abgegeben wird. Andererseits kann die freiwerdende Energie strahlungslos auf ein zweites Elektron in der L-Schale übertragen werden, was zur Emission dieses Elektrons führt. Diesen Effekt bezeichnet man nach seinem Entdecker Pierre Auger als Auger-Effekt, das zweite abgelöste Elektron als Auger-Elektron. Im beobachteten Energiebereich (0 - 1400 eV) überwiegt der Auger-Effekt die Röntgenfluoreszenz. Im XPS-Spektrum treten also immer Signale von Photo- und Auger-Elektronen nebeneinander auf.

Die Bindungsenergien der Rumpfelektronen fast aller Elemente sind bekannt. Aus einem XPS-Spektrum kann man also unmittelbar Erkenntnisse darüber gewinnen, welche Elemente in der Oberfläche der Probe enthalten sind. Dabei kann aus der Intensität eines Signals auf die Konzentration des entsprechenden Elements in der Oberfläche geschlossen werden. Die Intensität der einzelne Signale wird jedoch durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt, die in der Regel nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Aus diesem Grunde ist man häufig gezwungen, Vergleichstandards und empirische relative Empfindlichkeitsfaktoren der Elemente zu benutzen. Weiterhin gibt es eine Reihe von Effekten, die dafür sorgen, daß die Lagen der Signale im Spektrum um einen gewissen Betrag verschoben sind, wie beispielsweise durch elektrostatische Aufladung. Aus diesem Grunde benutzt man häufig einen der auftretenden Peaks, dessen Energie genau bekannt ist, zur Kalibrierung.

Die XPS-Methode läßt auch Informationen über den Bindungszustand der Atome zu, aus denen die Elektronen stammen. Je nach Bindungspartner und Oxidationszahl

verschiebt sich das Signal des Elektrons um einen gewissen Betrag gegenüber dem Signal, das am Element selbst erhalten würde. Obwohl normalerweise nur Rumpfelektronen untersucht werden, die an der chemische Bindung der Atome praktisch nicht beteiligt sind, kann man aus ihrer Bindungsenergie häufig Rückschlüsse auf die energetische Situation (Bindung) des Atoms gewinnen, da die chemische Bindung die Ladungsverteilungen im gesamten Atom beeinflusst. Ist z.B. ein Atom in einem Molekül als Kation gebunden, so wird es schwieriger Rumpfelektronen aus seiner Elektronenhülle zu entfernen und damit wird die Bindungsenergie dieser Rumpfelektronen ansteigen. Den Betrag, um den sich die Bindungsenergie eines Elektrons in einer bestimmten Verbindung relativ zum Reinelement verschiebt, bezeichnet man in Analogie zur NMR-Spektroskopie als "chemische Verschiebung".

Die Informationen die man mit der XPS-Methode erhält, beschränken sich bei Feststoffen auf oberflächennahe Schichten, d.h. bei metallischen Oberflächen wird ein Bereich bis ca. 0,4 - 2 nm , bei organischen Oberflächen bis ca. 2 - 10 nm Tiefe, also jeweils nur wenige Atomlagen untersucht.

An dieser Stelle soll auf die Grenzen dieser Methode hingewiesen werden. Ergebnisse von XPS-Untersuchungen haben manchmal nur eine begrenzte Aussagekraft bezüglich heterogen-katalytischer Vorgänge. Die Eigenschaften der meisten katalytisch aktiven Feststoffsysteme hängen in hohem Maße von den herrschenden Bedingungen im Reaktionsraum ab und sind sehr empfindlich gegenüber Störungen dieser Bedingungen. Elektronenspektroskopische Untersuchungen erfordern es jedoch, die Probe in ein "ultra-hoch Vakuum" (UHV) zu überführen. Bei dem Transfer aus dem Reaktionsraum in das Spektrometer können Veränderungen am Katalysator auftreten und wesentliche Informationen verfälschen oder sie gänzlich verschwinden lassen. Besonders problematisch sind redox-empfindliche Substrate, wenn sie auf dem Weg ins Spektrometer mit Luft in Berührung kommen.

3.2 Experimentelles

3.2.1 Versuchsaapparatur

Die oberflächenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem kommerziellen Spektrometer der Fa. Leybold-Heraeus, Typ LHS 10 durchgeführt. Das Gerät ist in der Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

Proben können wahlweise von rechts oder von links mittels Probenstäben in die Apparatur eingebracht werden. Bei der rechten Seite handelt es sich um eine manuell betriebene Vorrichtung zur schnellen Einschleusung von Proben über zwei Pumpstufen. Die linke Vorrichtung zur Einschleusung, die in dieser Arbeit ausschließlich zur Anwendung kam, verfügt über einen elektromotorisch angetriebenen Probenstab. Die Probe, bzw. der Probenhalter kann auf Temperaturen von bis zu 1500 K geheizt werden. Die Messung der Temperatur erfolgt über ein unter dem Probenhalter montiertes Thermoelement. Zum Schutz der Dichtungssysteme und Leitungsdurchführungen wird der Stab mit Ausnahme des Probenhalters bei höheren Temperaturen mit flüssigem Stickstoff gekühlt und der Stabmantel mit Stickstoff durchspült.

In Abbildung 3.1 ist links die Probenschleuse dargestellt, an die sich die Reaktionskammer anschließt. Hier können Drücke von bis zu 1,5 MPa eingestellt werden und Reaktionen oder Probenvorbehandlungen an den zu untersuchenden Feststoffproben durchgeführt werden.

An die Reaktionskammer schließt sich die Präparationskammer an, in der Vorbehandlungen bei Drücken bis zu 0,1 MPa durchgeführt werden können. Die Präparationskammer ist mit einer Ionenquelle versehen, die zur Ionenätzung der Proben verwendet werden kann. An die Präparationskammer schließt sich die eigentliche Analysenkammer an. Die einzelnen Kammern der Anlage sind jeweils durch differentielle Pumpstufen voneinander getrennt, sodaß hohe Drücke in der einen Kammer nur vernachlässigbaren Einfluß auf den Druck in den benachbarten Systemen hat. Die Pumpen die zur Erzeugung der extremen Vakuumbedingungen benötigt werden, sind in einem Pumpstand unterhalb der Apparatur angebracht.

Die Analysenkammer besteht aus einem kugelförmigen Edelstahlkörper, an dem Anregungsquellen für verschiedene spektroskopische Methoden angebracht sind. Für XPS-Versuche steht eine Röntgenröhre zur Verfügung, die wahlweise mit einer Magnesium- oder einer Aluminiumanode betrieben werden kann. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen wurde ausschließlich mit Al-K α -Strahlung gearbeitet. Zum Nachweis der Photoelektronen ist oben auf der Analysenkammer ein hemisphärischer Analysator mit Sekundär- Elektronen-Vervielfacher angebracht. Die

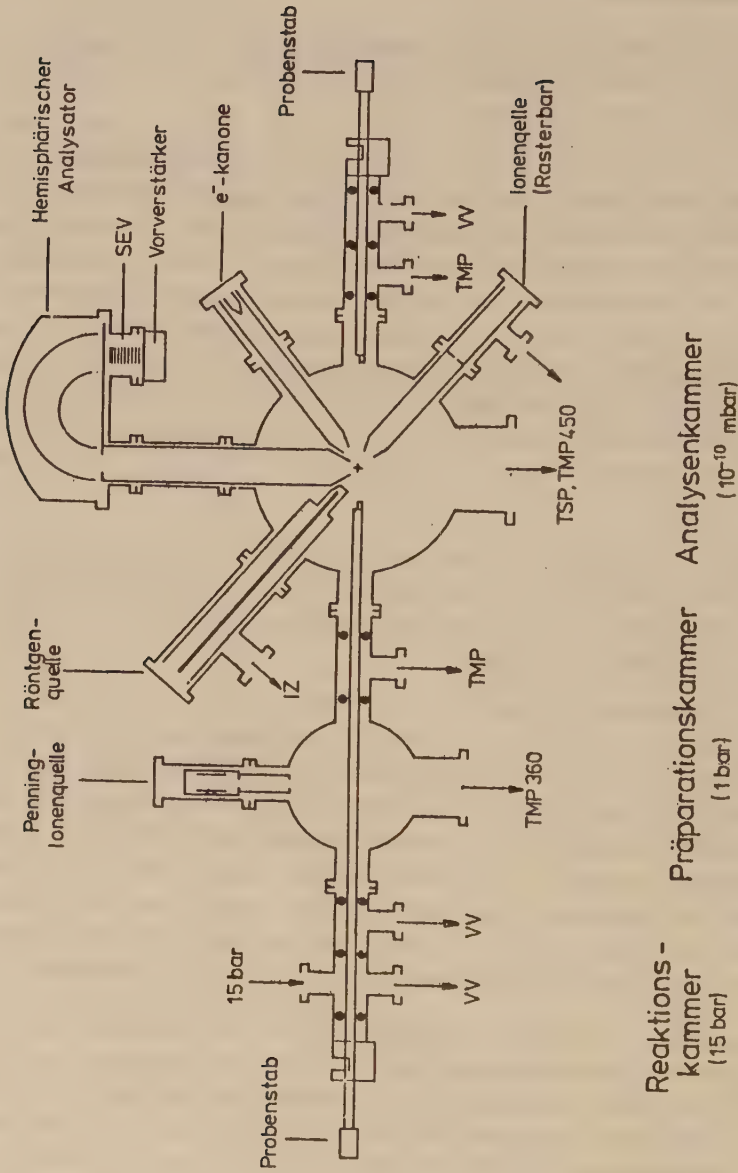


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der oberflächenanalytischen Apparatur (Hersteller Leybold Hereaus, Köln; Typ LHS 10)

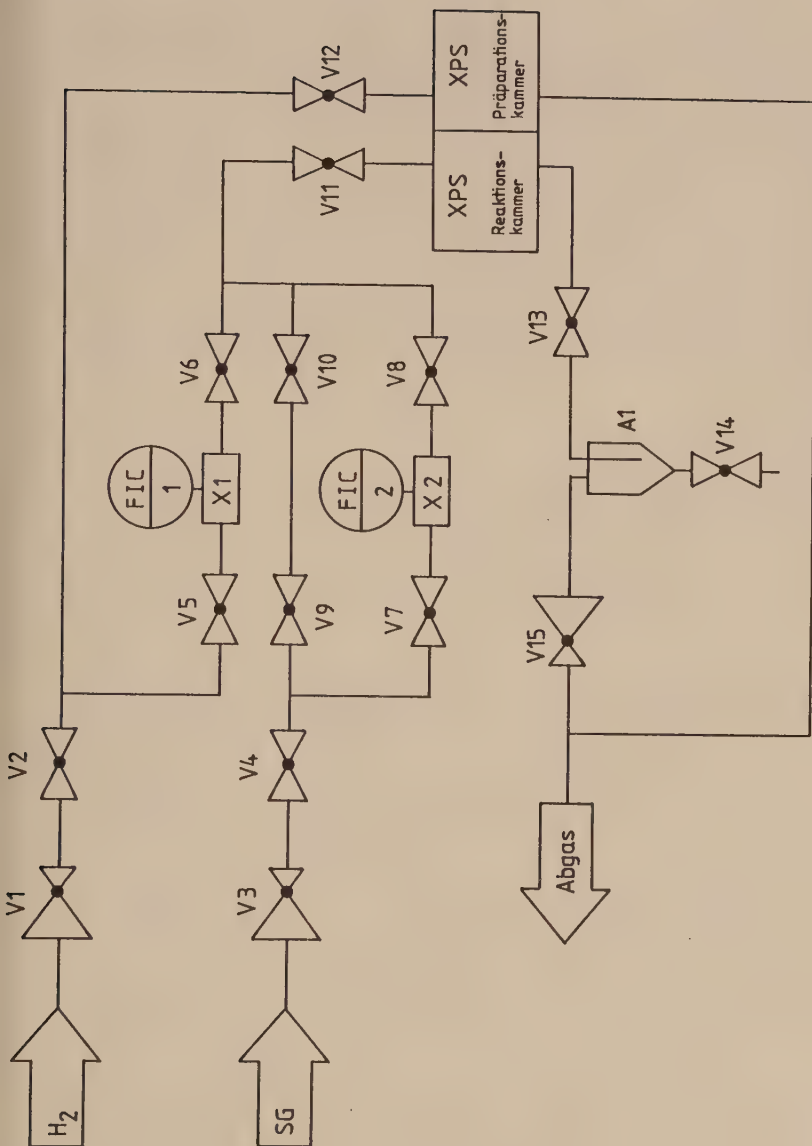


Abbildung 3.2 Gasversorgung und Dosierung für Syntheseexperimente in der XPS-Apparatur

Photoelektronen können vor Eintritt in den hemisphärischen Analysator durch eine Elektronenoptik abgebremst werden.

In Abbildung 3.2 ist die Gasversorgung für die Reaktions- und Präparationskammer dargestellt. Wasserstoff gelangt über den Druckminderer V1 und das Ventil V2 zu einer Durchflußregelung, die aus den Ventilen V5 und V6 und dem Flowcontroller X1 besteht. Von hieraus strömt der Wasserstoff über das Ventil V11 in die Reaktionskammer. Die Präparationskammer kann über das Ventil V12 mit Wasserstoff geflutet werden. Synthesegas wird vom Druckminderer V3 auf den gewünschten Druck gebracht und gelangt über das Ventil V4 ebenfalls zu einer Anordnung zur Durchflußregelung (V7, X2, V8). Über die Ventile V9 und V10 kann die Reaktionskammer schnell auf den gewünschten Druck gebracht werden. Hinter der Reaktionskammer schließt sich ein wassergekühlter Abscheider A1 an, von dem aus die Gase über das Druckhalteventil V15 in die Abgasentsorgung entlassen werden.

3.2.2 Versuchsdurchführung

3.2.2.1 Aufnahme und Auswertung der XPS-Spektren

Die Tabelle 3.1 zeigt die Aufnahmebedingungen bei denen die quantitativ ausgewerteten Spektren aufgenommen wurden.

Um quantitativ auswertbare Spektren zu erhalten wurden die Aufnahmebedingungen so eingestellt, daß über den gesamten untersuchten Energiebereich eine konstante, möglichst hohe Auflösung gegeben war. Hohe Auflösungen führen, wegen der verminderten Nachweisempfindlichkeit, jedoch zu derart langen Meßzeiten, daß es zweckmäßig ist, nicht den gesamten Energiebereich zu vermessen. Vielmehr wurden nur die Bereiche untersucht, in denen die interessanten Peaks der jeweils zu untersuchenden Elemente lagen. Die Bereiche und die untersuchten Linien sind in der Tabelle 3.2 aufgeführt. Ist jeder Meßpunkt (jeweils 10 ms) aufgenommen, wird von neuem begonnen. Zur Aufnahme der Detailspektren wurden mindestens 300 solcher "Scans" durchgeführt. Zur Auswertung der Spektren stand ein Rechner der Fa. Hewlett Packard, Typ HP-1000E mit einem kommerziellen erhältlichen Softwarepaket zur Verfügung. Üblicherweise werden Spektren vor ihrer Auswertung einer Glättung unterzogen, um sie vom Rauschen zu befreien. Auf diese Manipulation wurde in dieser Arbeit verzichtet, da auf Grund der gewählten langen Aufnahmezeiten eine gute Statistik vorlag. Um zu auswertbaren Spektren zu gelangen, müssen diese vom Untergrund befreit werden, der durch inelastische Streuungen der Elektronen in der Probe verursacht wird. Da der Untergrund keine lineare Funktion der kinetischen Energie ist, führt eine lineare Untergrundsubtraktion zu ungenauen Ergebnissen.

Anregung:	Strahlung:	Al-K α 1486,6 eV
	Röhrenspannung:	10,0 kV
	Emissionsstrom:	23 mA
Analysator:	Anzahl Scans:	min. 300
	Meßzeit je Meßpunkt:	10 ms
	Energieabstand	
	zwischen den Meßpunkten:	50 bzw. 100 meV
Vakuum	Druck in Analysenkammer:	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$ Pa

Tabelle 3.1 Experimentelle Bedingungen bei der Aufnahme der XPS-Spektren

Linien	Meßbereich
	E _{kin} / eV
Cu-2p	510 - 555
Fe-2p	740 - 785
Mn-2p	820 - 855
O-1s	940 - 975
C-1s	1175 - 1215
Fe-3p	1375 - 1475
Mn-3p	
La-4d	

Tabelle 3.2 Untersuchte Energiebereiche und zugehörige XPS-Linien

Linie	Verbindung	Bindungsenergie E_B	Lit.
O-1s	FeO	530,0 - 530,4	2-4
	Fe ₃ O ₄	530,1 - 530,9	2,4,5
	Fe ₂ O ₃	529,8 - 530,1	2,4,6
	MnO	529,6	7
	Mn ₃ O ₄	529,6	7
	Mn ₂ O ₃	529,7	7
	MnO ₂	529,7	7
	La ₂ O ₃	530,1 - 530,9	8
	La(OH) ₃	532,1	9
	CaCO ₃	530,9	10
C-1s	TiC	281,3	11
	WC	282,6	11
	Graphit	284,4	10
	(CH ₂) _n	284,6	10
	Na ₂ CO ₃	289,3	12
	CO ₂	291,8	12
Rh-3d _{5/2}	Rh-Metall	307,0 - 308,5	13,14,15,16
	Rh ₂ O ₃ · 5H ₂ O	311,0	16
	Rh ₂ O ₃	310,0	16
La-3d _{5/2}	La ₂ O ₃	834,7 - 834,9	8,9
	La(OH) ₃	835,9	9
Cu-2p _{3/2}	Cu-Metall	932,6	10
	CuO	933,8	10
Fe-2p _{3/2}	Fe-Metall	706,7 - 707,05	2,4,10,17
	FeO	709,3 - 709,75	2,4
	Fe ₂ O ₃	710,8 - 711,25	2,4,6,10
Mn-2p _{3/2}	Mn	639,0	10
	MnO	640,4 - 640,5	7,18
	Mn ₃ O ₄	641,2	7,18
	Mn ₂ O ₃	641,5	7,18
	MnO ₂	642,0 - 642,4	7,10,19

Tabelle 3.3

Literaturangaben für die jeweils intensivsten Peaks der Katalysatorelemente

Die hier abgezogene, nicht lineare Modellfunktion ist proportional zum Integral der elastisch gestreuten Elektronen, und wird für den jeweils vorliegenden Fall vom Auswertungsprogramm auf iterativem Weg ermittelt. Mit Ausnahme des Cu-2p-Bereichs wurde der Untergrund jeweils vom gesamten interessierenden Linienbereich abgezogen, wobei die Grenzen der Subtraktion so nahe wie möglich an die Liniengruppen herangelegt wurden. Im Falle des Cu-2p-Bereichs stört zum einen der stark abfallende Untergrund, zum anderen eine intensive Mangan-Auger-Linie zwischen der Cu-2p_{1/2}- und Cu-2p_{3/2}-Linie. Die

beiden Linien wurden daher getrennt behandelt und die ermittelten Konzentrationen addiert.

Die hier vermessenen Proben besitzen nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund laden sich die Proben positiv auf und alle Signale werden um einen bestimmten Beitrag verschoben. Die Energieskala muß daher kalibriert werden, was durch eine Linie bekannter Energie geschieht. Eine weit verbreitete Methode zur Kalibrierung stellt die Festlegung des C-1s-Niveau auf eine Bindungsenergie von etwa 284,6 bis 284,8 eV dar. Kohlenstoff ist als Kontamination fast immer in den zu untersuchenden Proben nachzuweisen. Aus mehreren Gründen war dieses Verfahren bei den hier durchgeführten Arbeiten nicht günstig. Während der Reaktion kommt es zu Kohlenstoffabscheidungen sowohl auf dem Probenmaterial, als auch auf dem aus Molybdän bestehenden Probenträger. Da letzterer auf einem elektrisch gut leitenden Material adsorbiert ist, findet hier keine Aufladung analog zum Probenmaterial statt. Weiterhin sind in den Spektren der einer Synthesegasatmosphäre ausgesetzten Fe/Mn-Fällungskatalysatoren häufig mehrere C-1s-Linien zu beobachten, sodaß nicht entschieden werden kann, welche zur Kalibrierung herangezogen wird.

Lindner /1/ verwendete die O-1s-Linie zur Kalibrierung, die in Metalloxiden bei $E_B = 530,0$ eV angetroffen wird. Auch diese Methode ist im vorliegenden Fall nicht eindeutig, da wiederum mehrere Linien auftreten können.

In dieser Arbeit wurden sowohl der C-1s-, als auch O-1s-Bereich zur Kalibrierung herangezogen. Unter der Berücksichtigung, daß die Mn-2p_{3/2}-Linie bei einer Bindungsenergie von ca. 641 eV nur wenig durch Veränderungen in der Oberfläche verschoben wird /1/, wurde die Energieskala in der Weise kalibriert, daß sich die bestmöglichen Übereinstimmungen relativ zu bekannten Literaturdaten ergaben. Die in der Literatur dokumentierten Lagen der hier untersuchten Linien sind in der Tabelle 3.3 für verschiedene Verbindungen dargestellt, so daß auch die chemischen Verschiebungen dokumentiert sind.

Linienbereich	$f_{R,i}$
Fe-2p	3,0
Mn-2p	2,6
Cu-2p	6,3
Rh-3d	4,1
La-3d	10,0
O-1s	0,66
C-1s	0,25

Tabelle 3.4 Empfindlichkeitsfaktoren für die quantitative Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen

Die quantitativen Bestimmungen der Oberflächenkonzentrationen c_i^s erfolgen nach folgender Gleichung:

$$c_i^s = \frac{A_i / f_{R,i}}{\sum (A_i / f_{R,i})}$$

wobei $f_{R,i}$ die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für definierte Linienbereiche der Komponenten i sind und A_i die Fläche unter der entsprechenden Liniengruppe ist. Bei der Integration sind die Integrationsgrenzen mit den Bereichsgrenzen der Untergrundsubtraktion identisch. Die verwendeten Empfindlichkeitsfaktoren wurden aus der Literatur /20,21/ übernommen, wobei bekannt war, daß sie auch für das hier benutzte System Gültigkeit haben /22,1/. Die Empfindlichkeitsfaktoren, die jeweils für den gesamten 1s-, 2p- oder 3p-Bereich gelten, sind in der Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Der Auswerterechner des Spektrometers enthält weiterhin Programme die es erlauben, die erhaltenen Signale mittels synthetischer Kurven zu approximieren. Mögliche synthetische Kurven sind Gauss- oder Lorentz-Funktionen oder deren Mischungen. Im vorliegenden Fall wurde eine 50/50 Mischung aus beiden Funktionen benutzt, die sich erfahrungsgemäß am besten zur Beschreibung der erhaltenen Kurven eignet und auch die Flanken der Signale hinreichend genau beschreibt. In Abbildung 3.3 ist die Anpassung der Fe-2p_{3/2}-Linie durch drei synthetische Signale dargestellt. Die resultierende Kurve, die durch ein Optimierungsverfahren

angepaßt wird, ist eine Linearkombination der drei Signale. Die Lage der Fe-2p_{3/2}-Linie ist je nach Oxidationszahl des Eisens um einen gewissen Betrag verschoben. Das Gesamtsignal setzt sich additiv aus den drei Einzelsignalen jeder Oxidationsstufe zusammen, sodaß mittels dreier synthetischer Signale der Oxidationszustand der untersuchten Eisenspezies bestimmt werden kann /23/.

In der Abbildung 3.4 ist der Rh-3d-Bereich dargestellt, sowie die Anpassung mittels 4 synthetischen Kurven. Es handelt sich hierbei um die 3d_{3/2}- und die 3d_{5/2}-Linien, jeweils für Rhodium in der Oxidationsstufe 0 und 3+.

Normalerweise ist der Anteil der Spezies in den einzelnen Oxidationsstufen proportional zu dem Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite des betreffenden synthetischen Signals. Anders als im Falle von Rhodium, kann diese Berechnung am Eisen jedoch nicht zur Anwendung kommen, da die Peaks des Eisens an den Flanken zu höheren Bindungsenergien starke Asymmetrien aufweisen. Die quantitative Bestimmung des Fe⁰-Anteils erfolgte deshalb mittels eines empirisch ermittelten Empfindlichkeitsfaktors /1/ aus der Höhe des entsprechenden Signals:

$$c_{Fe^0}^s = \frac{H_{Fe^0} \cdot k \cdot 100}{A_{Fe-2p}}$$

wobei k der empirisch ermittelte Empfindlichkeitsfaktor ist, der mit 5,2 bestimmt wurde, H_{Fe⁰} die Höhe der Fe⁰-Linie und A_{Fe-2p} die gesamte Fläche des Fe-2p-Bereichs. Der Rest der Fe-2p-Fläche verteilt sich anteilig nach den jeweiligen Produkten aus Höhe und Halbwertsbreite auf die Fe²⁺- und Fe³⁺-Anteile.

3.2.2.2 In-Situ-Untersuchungen

Da es nicht möglich war, Katalysatoren innerhalb der XPS-Apparatur vollständig zu reduzieren, wurde diese Reduktion in einem beheizten Quarzrohr durchgeführt. Um anschließend einen Transfer in die XPS-Apparatur ohne Veränderungen des Feststoffes vornehmen zu können, wurden die Oberflächen der Katalysatorchargen mit einem Gasgemisch aus 99 % N₂ und 1 % O₂ passiviert. Durch diese ca. 60 minütige Oxidation soll sich nur eine sehr dünne Oxidschicht auf der Oberfläche der Katalysatoren bilden, die das Volumen vor weiterer Oxidation und Veränderung schützt /24/.

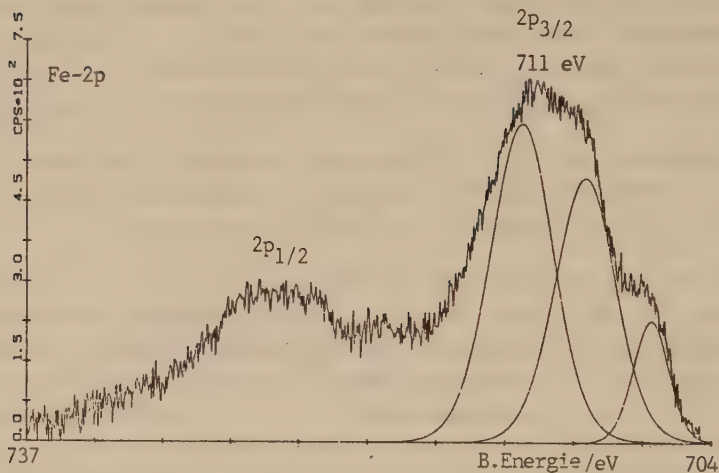


Abbildung 3.3 Detailspektrum des Fe-2p-Bereichs mit Anpassung der Fe-2p_{3/2}-Linie durch drei synthetische Kurven zur Bestimmung der Oxidationsstufe (Kat.C Fe/Mn/La nach Reduktion)

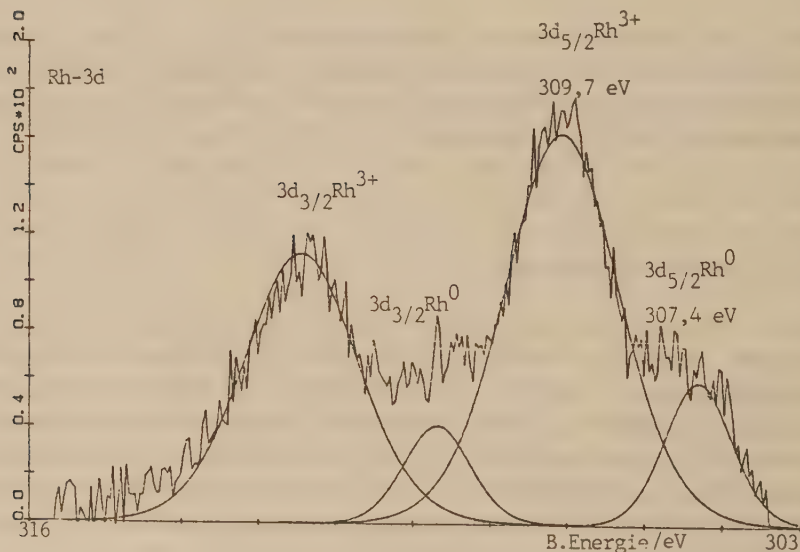


Abbildung 3.4 Detailspektrum des Rh-3d-Bereichs mit Anpassung des gesamten Bereichs durch vier synthetische Kurven (Kat.D Fe/Mn/Rh nach Reduktion)

Die passivierte Probe wird in der Probenschleuse auf den Probenhalter aufgelegt und sodann in die Reaktionskammer gefahren. Hier erfolgt nun eine Nachreduktion der Probe unter fließendem Wasserstoff. Es kamen folgende Bedingungen zur Anwendung:

0,7	MPa Hz
723	K
30	ml/min
2	h

Bei Beendigung der Reduktion wird der Heizstrom durch den Probenhalter abgeschaltet und es kommt zu einer sehr schnellen Abkühlung der Probe. Um eine Kontamination des Probenmaterials durch eventuell in den Kammern befindlichen Sauerstoff auszuschließen, werden die differentielle Pumpstufe zwischen Reaktionskammer und Präparationskammer, sowie die Präparationskammer selbst mit 0,1 MPa Wasserstoff gefüllt. Sodann erfolgt der Probentransfer in die Präparationskammer. Dort wird nun schnell abgepumpt und die Probe anschließend in das Hochvakuum der Analysenkammer gefahren. Nach Aufnahme des Spektrums werden alle Arbeitsschritte in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt, bis sich die Probe wieder in der Reaktionskammer befindet. Nun können hier Syntheseveruche durchgeführt werden, nach denen die Probe wieder analog ins Hochvakuumsystem eingeschleust wird. Es wurden drei Syntheseveruche EV1 - EV3 in der Hochdruckkammer durchgeführt. Folgende Synthesebedingungen kamen zur Anwendung:

0,83	MPa Synthesegas
573	K
20	ml/min

Während der Synthesedauer wurde das die Hochdruckkammer verlassende Gas durch eine Gasmaus aus Glas geleitet. Bei Beendigung der einzelnen Versuchsabschnitte wurden die Ventile der Gasmaus geschlossen und diese mittels PVC-Schläuchen an den On-Line-Gaschromatographen angeschlossen. Mit Hilfe einer gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung als Sperrflüssigkeit wurde das Produktgas in die Probenschleife des Gaschromatographen befördert und analysiert.

3.2.2.3 Untersuchung der Katalysatoren aus der Hochdrucksynthese

Um die Katalysatoren, die in der Hochdrucksynthese eingesetzt waren, oberflächenanalytisch zu untersuchen, war es notwendig sie von den Wachskondensaten an den Oberflächen zu befreien. Die unter Schutzgasatmosphäre

aus dem Synthesereaktor ausgebauten Katalysatorchargen wurden bis zur oberflächenanalytischen Untersuchung in Xylol gelagert. Die Katalysatoren wurden zusammen mit dem Xylol in ein Soxleth überführt und dort mit einer größeren Menge Xylol unter Stickstoffatmosphäre für ca. 2 h am Rückfluß extrahiert. Anschließend wurden die Katalysatoren im Vakuum über Silika-Gel getrocknet, danach sofort in das XPS-Spektrometer eingesetzt und das Spektrum aufgenommen.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 In-Situ-Untersuchungen

3.3.1.1 Syntheseergebnisse

Bei den Versuchen EV1 und EV2 wurde die Reaktionsgase analysiert, während es bei Versuch EV3 (Katalysator C Fe/Mn/La) auf Grund der geringen Aktivität des Kontaktes nicht möglich war, analytische Werte, insbesondere bezüglich der Selektivitätsverteilung, zu erhalten. Lediglich die Aktivität (RZA) konnte in diesem Zusammenhang mit ca. 1 mol / (h·kg_{Kat.}) abgeschätzt werden.

Im Versuch EV1 kam der Basiskatalysator B (Fe/Mn) zum Einsatz. Die Syntheseergebnisse dieses Versuches sind in der Tabelle 3.5 zusammengestellt. Die Aktivität des Katalysator wird hier sowohl durch die Raum/Zeit-Ausbeute (RZA) als auch durch den Umsatzgrad an Kohlenmonoxid dargestellt, da hier mit einem konstanten Volumenstrom gearbeitet wurde. Mit fortschreitender Betriebszeit ist eine Zunahme der Aktivität zu verzeichnen. In den betrachteten 20 Stunden steigt der Kohlenmonoxidumsatz von 18 auf 32 %. Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt damit in vergleichbarer Größenordnung wie bei den Versuchen in der Syntheseapparatur. Die Verteilung der Produkte auf die einzelnen untersuchten Kohlenwasserstofffraktionen zeigt kaum Veränderungen über den Betriebszeitraum. Bezüglich der Kohlendioxidselektivität ist mit fortschreitender Betriebsdauer eine Abnahme zu verzeichnen. Die Olefin/Paraffin-Verhältnisse O/P steigen kontinuierlich bis zum Versuchsende bei 20 Stunden.

Im Versuch EV2 wurde der rhodiumhaltige Kontakt D eingesetzt. Die erhaltenen Meßwerte sind in der Tabelle 3.6 zusammengefaßt. Auch in diesem Fall ist ein Anstieg der Aktivität bis zum Versuchsende zu beobachten. Die Zunahme der Aktivität ist aber nicht so deutlich ausgeprägt wie bei dem zuvor beschriebenen Experiment am Fe/Mn-Basiskatalysator. Die Aktivitätsparameter liegen auch in diesem Fall in einem vergleichbaren Rahmen zu den bereits im Festbettrohrreaktor erhaltenen Daten und übertreffen die am Basiskatalysator erhaltenen Werte.

Bei der Selektivitätsverteilung und -entwicklung sind deutliche Unterschiede zum undotierten Kontakt festzustellen. Betrachtet man die Selektivität zu Kohlendioxid, so stellt man in diesem Fall eine leichte Zunahme fest. Die Olefin/Paraffin-Verhältnisse liegen zu Beginn des Experimentes, also nach 2 Stunden, auf einem für den rhodiumhaltigen Kontakt erstaunlich hohem Niveau. Mit fortschreitender Beaufschlagung mit Synthesegas ist jedoch ein deutlicher Rückgang der olefinischen Produktanteile zu beobachten. Hier scheint sich eine Zunahme der Hydrieraktivität des Katalysators abzuzeichnen, was ebenfalls durch den Anstieg der Methanselektivität mit der Betriebszeit in Einklang steht.

t_{Syn}	h	2	5	8	13	20
X_{CO}	%	18	21	23	27	32
RZA	$\frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{Kg}_{\text{Kat}}}$	4,8	5,8	6,4	7,6	8,8
S-C ₁ *	%	10,8	9,3	10,1	10,7	8,4
S-C ₂ *	%	9,7	7,1	7,5	9,9	7,5
S-C ₃ *	%	11,6	10,0	10,8	11,3	9,1
S-C ₄ *	%	8,2	6,6	7,9	7,7	6,6
S-CO ₂	%	30,1	32,8	24,5	23,5	20,3
O/P-C ₂		0,3	0,3	0,3	0,5	0,5
O/P-C ₃		1,4	1,7	1,9	2,4	2,3
O/P-C ₄		1,5	1,7	2,3	2,7	2,7

* ohne Berücksichtigung von CO₂

Tabelle 3.5 Zusammenfassung der Syntheseergebnisse Versuch EV1 T=573 K, P=0,83 MPa, Katalysator B

t_{Syn}	h	2	5	8	13
X_{CO}	%	26	28	29	31
RZA	$\frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{Kg}_{\text{Kat}}}$	11,7	12,4	13,1	13,8
S-C ₁ *	%	9,0	10,3	12,2	15,1
S-C ₂ *	%	7,2	7,4	8,1	9,3
S-C ₃ *	%	7,4	7,9	8,4	7,6
S-C ₄ *	%	4,9	4,8	5,0	5,4
S-CO ₂	%	23,5	22,8	25,6	28,8
O/P-C ₂		0,5	0,4	0,3	0,3
O/P-C ₃		1,1	1,1	1,0	0,7
O/P-C ₄		3,0	2,3	1,9	1,9

* ohne Berücksichtigung von CO₂

Tabelle 3.6 Zusammenfassung der Syntheseergebnisse Versuch EV2 T=573 K, P=0,83 MPa, Katalysator D

3.3.1.2 Übersichtsspektren und Peakzuordnungen

In Abbildung 3.5 ist ein Übersichtsspektrum über den gesamten Energiebereich von 0 eV bis zur Photonenenergie dargestellt. Dieses Übersichtsspektrum wurde erhalten, indem Proben aller Katalysatorvorläufer gemörsert und vermischt wurden. In diesem Spektrum sind also alle relevanten Linien zu erkennen, die in dieser Arbeit diskutiert werden.

In den Abbildungen 3.3 und 3.4 (s. Kapitel 3.2.2.1), sowie 3.6 - 3.8 sind für jedes Element exemplarisch die Teilspektren aufgezeichnet. Beim Spektrum in Abbildung 3.3 handelt es sich um den Fe-2p-Bereich. Dieser setzt sich aus einer Überlagerung von Linien der einzelnen Oxidationsstufen zusammen.

Einen ähnlichen Effekt beobachten wir in Abbildung 3.4 im Falle des Rh-3d-Bereiches. Auch dort haben wir es mit einer Überlagerung von Linien, die durch unterschiedliche Oxidationsstufen, in diesem Falle Rh^0 und Rh^{3+} , hervorgerufen werden. Die Entscheidung, daß es sich bei den in dieser Arbeit beobachteten Linien wirklich um Rh^0 und Rh^{3+} handelt, muß näher diskutiert werden. In allen untersuchten Proben wurden zwei Linien im Bereich des Rh-3d_{5/2}-Signals angepaßt. Die Peakpositionen lagen bei 309,7 und 307,4 eV. Vergleicht man mit Literaturdaten /14/ (s. auch Tabelle 3.3), so stellt man fest, daß es sich bei dem Signal bei 309,7 eV nur um Rh^{3+} handeln kann. Schwieriger gestaltet sich die Zuordnung der Linie bei 307,4 eV, da in der Literatur /14/ einerseits Rh^0 zwischen 307,1 und 308,5 eV und andererseits Rh^+ zwischen 307,6 und 309,6 gefunden wird. Weiterhin ist zu beachten, daß Rhodiumlinien je nach vorliegender Feststoffverbindung starken Verschiebungen unterworfen sind. So wird Rh^{3+} zwischen 308,8 und 311,3 eV beobachtet /14/. Auf Grund der Energiedifferenz zwischen den beiden Linien von 2,3 eV ist jedoch mit großer Sicherheit anzunehmen, daß es sich bei 307,4 eV um metallisches Rhodium handelt.

Ein etwas anderer Sachverhalt liegt im Falle des La-3d-Bereiches vor, der in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Für die Einzellinien La-3d_{5/2} und La-3d_{3/2} werden jeweils zwei Maxima beobachtet. Diese Maxima resultieren jedoch nicht aus unterschiedlichen Oxidationsstufen des La, sondern werden durch einen sogenannten "Satellittensplit" hervorgerufen. Dieser Effekt entsteht dadurch, daß die einfallende Röntgenstrahlung einen Teil der Elektronen in einen angeregten Zustand versetzt und diese Elektronen dann neben dem eigentlichen 3d-Peak ein zweites Maximum erzeugen.

In Abbildung 3.9 ist exemplarisch die O-1s-Linie des Katalysators C (Fe/Mn/La) nach 5 Stunden Synthese in der XPS-Apparatur dargestellt. Aus der Asymetrie der Linie kann man deutlich das Vorhandensein zweier verschiedener Linien erkennen.

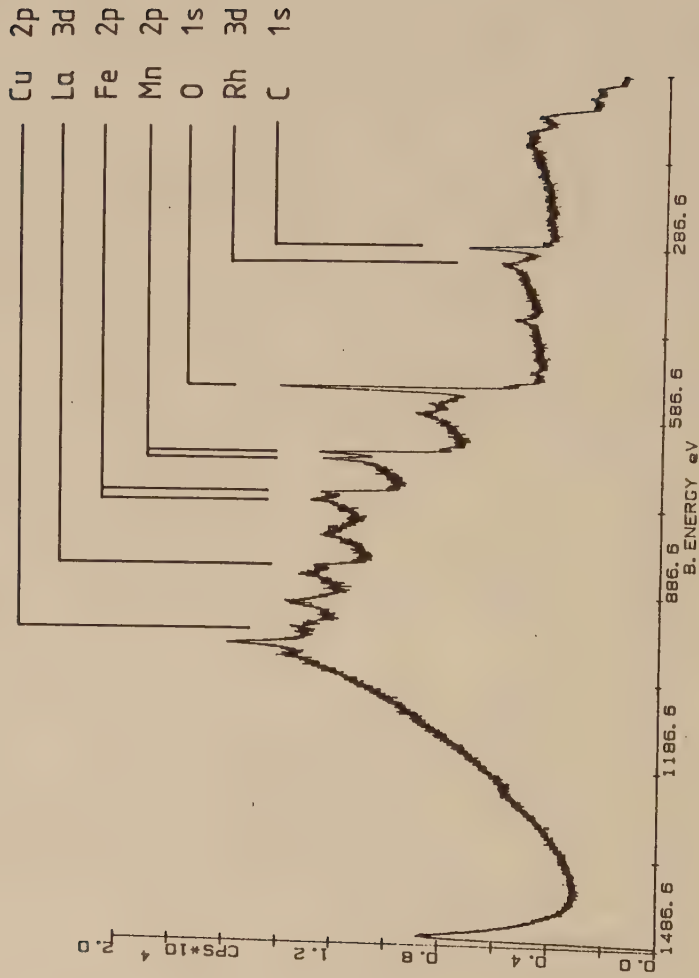


Abbildung 3.5 Übersichtsspektrum über den gesamten Energiebereich einer Mischung aus allen untersuchten Katalysatoren

Eine Anpassung dieses Spektrums, daß typisch für synthesesegelaufene Katalysatoren ist, ergibt zwei Peaks, einer bei 530,0 eV und ein weiterer bei 532,1 eV. Die Linie bei 530,0 eV kann Sauerstoff in Metalloxiden zugeordnet werden. Die Linie bei 532,2 eV entspricht einem Sauerstoff in einer Hydroxylgruppe. Die Abbildung 3.10 zeigt ein weiteres Beispiel für den O-1s-Bereich. Hier handelt es sich um den O-1s-Bereich des Katalysators B nach der Hochdrucksynthese. Die Linie kann nur durch drei synthetische Peaks dem System angepaßt werden. Die Kurve bei 531,9 eV repräsentiert wieder die Linie für einen Sauerstoff einer Hydroxylgruppe. Bei 529,6 eV befindet sich der Peak für das Sauerstoffatom eines Metalloxides. Die Linie bei 527,8 eV ist nur schwierig einzuordnen. Vermutlich handelt es sich hier um Sauerstoff, der als Oxid im Probenhalter vorhanden ist.

Auch der C-1s-Bereich kann aus mehreren Linien bestehen, wie in Abbildung 3.11 am Beispiel des Katalysators B nach der Hochdrucksynthese dargestellt ist. Die drei beobachteten Linien können wie folgt zugeordnet werden. Für graphitischen Kohlenstoff oder Kohlenstoffe aus Kohlenwasserstoffrückständen auf der Oberfläche wird eine Linie bei 284,5 eV beobachtet. Die Linie bei 289,5 eV kann einem Kohlenstoff in einer Carbonatstruktur zugeordnet werden /12/. Die verbleibende Linie bei einer Bindungsenergie von 281,1 eV läßt sich nur schwer zuordnen. Einerseits könnte es sich um Kohlenstoff handeln, der am Probenhalter adsorbiert ist. Dafür spricht auch die Tatsache, daß beim Auftauchen dieser Linie oft eine O-1s-Linie bei ca. 528 eV zu beobachten ist, die vermutlich dem Molybdänoxid des Probenhalters zuzuordnen ist. Andererseits ist es auch nicht auszuschließen, daß es sich bei 281,1 eV um die Linie einer carbidischen Struktur handeln. Carbide werden im Bereich von 280 bis 283 eV beobachtet /11,25/. Ihre Ausbildung unter Synthesebedingungen ist bekannt und auch wiederholt durch oberflächenspektroskopische Untersuchungen nachgewiesen /26/.

3.3.1.3 Ergebnisse der oberflächenanalytischen Charakterisierung

Zunächst sollen die Oberflächenanteile der einzelnen Metalle in den Katalysatoren, sowie deren zeitliche Entwicklung betrachtet werden. In den Abbildung 3.12 -3.14 sind für die drei untersuchten Katalysatoren die zeitlichen Entwicklungen der Oberflächenzusammensetzungen bezüglich der Metalle aufgetragen. Beim Fe-Mn-Basiskatalysator B stellt man einen allmählichen Anstieg der Eisenoberflächenkonzentration fest. Korrespondierend dazu nimmt der Mn-Gehalt ab. Erst nach ca. 16 - 17 h Synthese ist das ursprünglich eingesetzte Verhältnis von Fe : Mn = 1 erreicht. Dann zeigt der Katalysator einen höheren Fe- als Mn-Anteil.

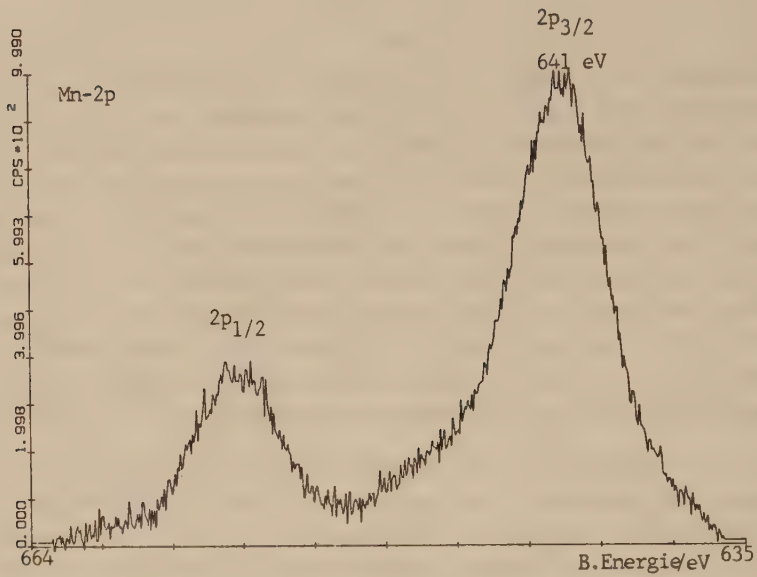


Abbildung 3.6 Detailspektrum mit Linienzuordnung im Mn-2p-Bereich

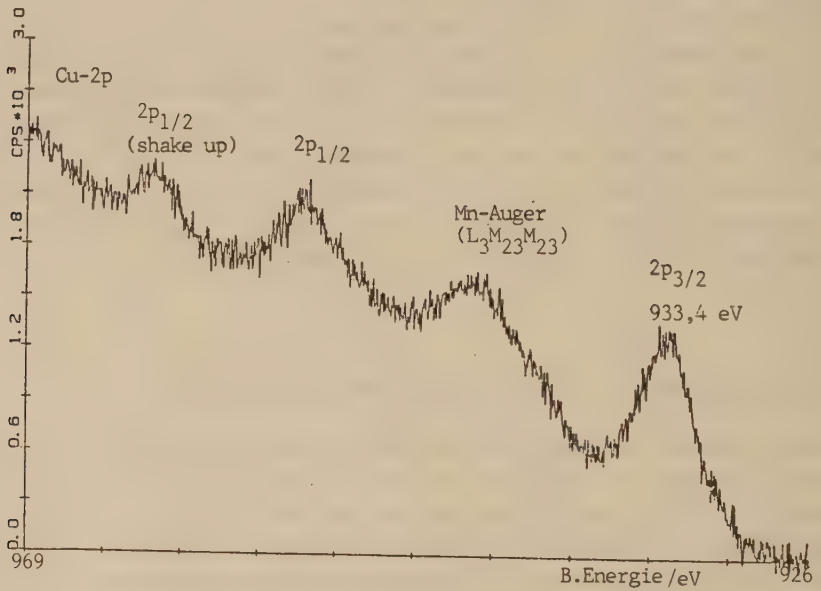


Abbildung 3.7 Detailspektrum mit Linienzuordnung im Cu-2p-Bereich

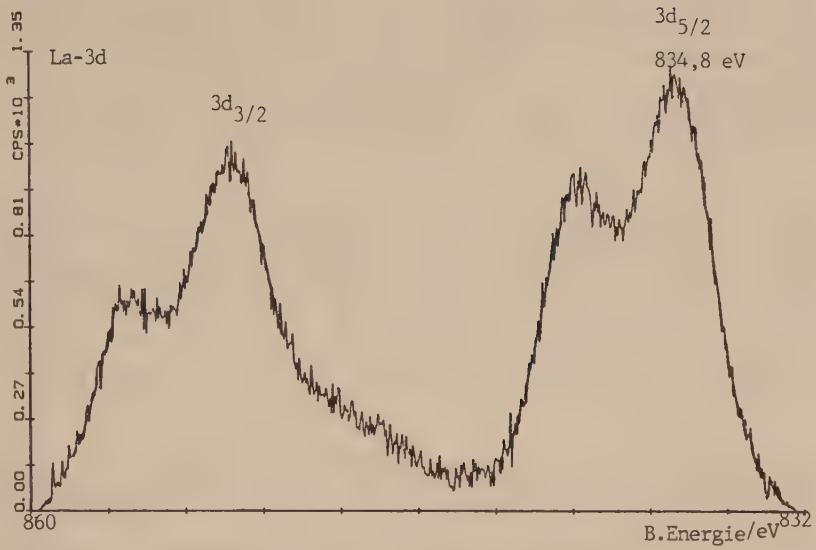


Abbildung 3.8 Detailspektrum mit Linienzuordnung im La-3d-Bereich

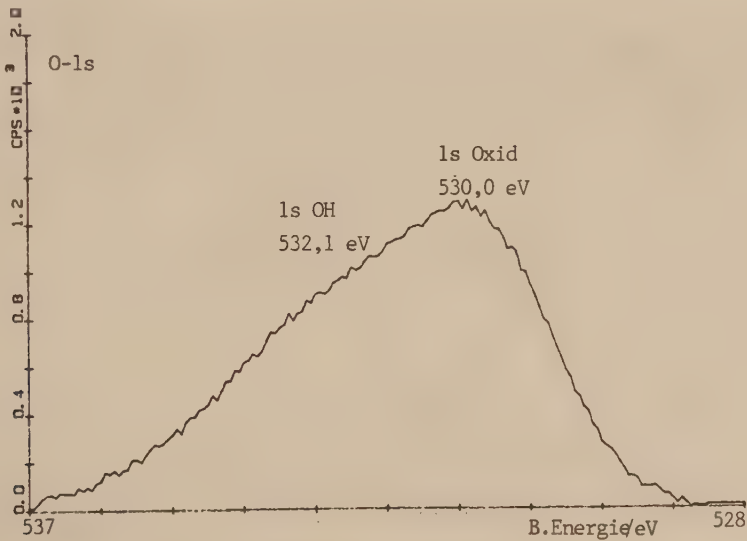


Abbildung 3.9 Detailspektrum mit Linienzuordnung im O-1s-Bereich

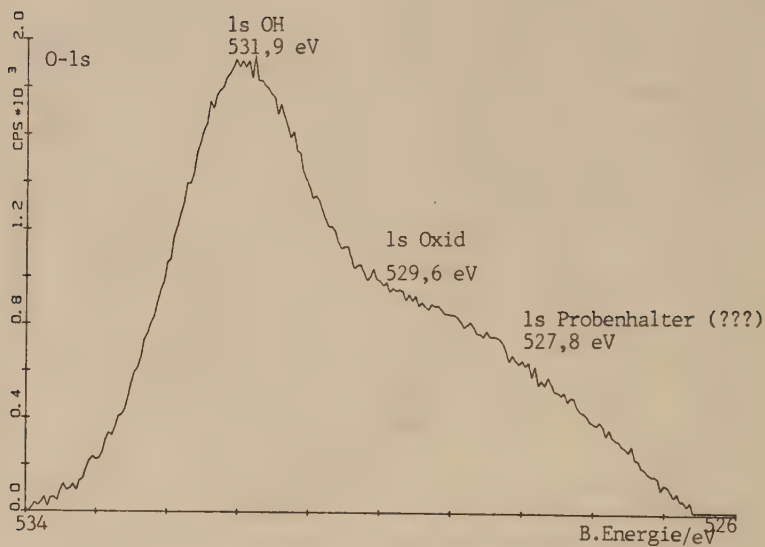


Abbildung 3.10 Detailspektrum mit Linienzuordnung im O-1s-Bereich

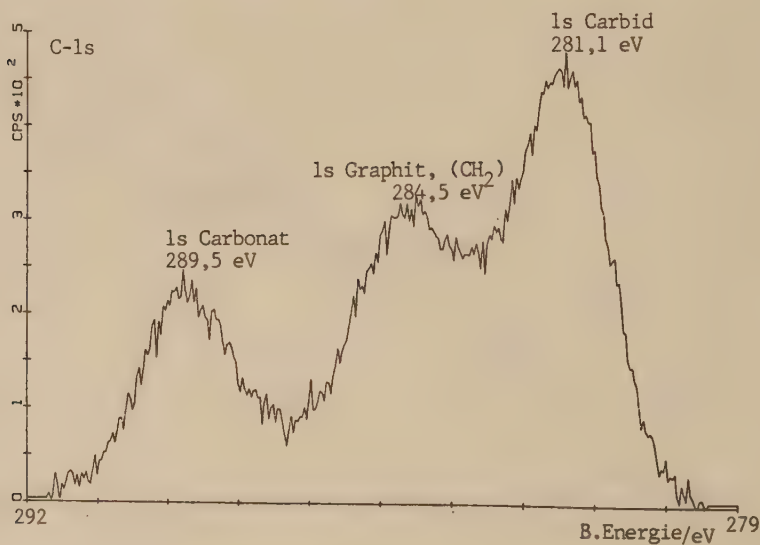


Abbildung 3.11 Detailspektrum mit Linienzuordnung im C-1s-Bereich

Beim rhodiumhaltigen Katalysator ist bezüglich der Rh-Oberflächenkonzentration keine zeitliche Abhängigkeit zu erkennen. Fe und Mn ändern sich analog zum oben beschriebenen Fe/Mn-Basiskatalysator, dabei ist jedoch der Anstieg der Fe-Oberflächenkonzentration erheblich steiler. Bereits nach fünf Stunden Synthese erreicht der Katalysator ein Fe/Mn-Verhältnis von 1. Ab dann überwiegt der Fe-Anteil in der Oberfläche.

Der lanthanhaltige Kontakt C, der nach der Reduktion überproportional hohe Anteile an La in der Oberfläche aufweist, zeigt nur während der ersten zwei bis drei Stunden Synthese stärkere Änderungen in der Oberflächenzusammensetzung. Während der La-Gehalt bis zu einer Synthesedauer von zwei Stunden leicht abfällt, um anschließend annähernd konstant zu bleiben, steigt der Fe-Gehalt in den ersten zwei Synthesestunden um ca. 15 %. Korrespondierend dazu fällt in der gleichen Zeit die Mn-Oberflächenkonzentration ab.

Auffällig bei der Betrachtung der Oberflächenkonzentration ist die Tatsache, daß nach Beendigung der Versuche alle Katalysatoren in etwa eine Mn-Konzentration in ihrer Oberfläche von ca. 40 % aufweisen. Während der Fe/Mn-Basiskatalysator und der rhodiumhaltige Katalysator in ihrer Oberfläche Fe-Gehalte von ca. 60 % aufweisen, liegt diese Konzentration beim lanthanhaltigen Katalysator mit 45 % erheblich niedriger.

In der Tabelle 3.7 ist der Reduktionsgrad, bzw die Oxidationsstufe des Fe in der Oberfläche, sowie die Anteile an metallischem Eisen dargestellt. Als charakterisierende Größe für diesen Reduktionsgrad wurde f_{Fe}^{ox} herangezogen. Diese Größe ist wie folgt definiert:

$$f_{Fe}^{ox} = \frac{2 \cdot c_{Fe}^{S 2+} + 3 \cdot c_{Fe}^{S 3+}}{c_{Fe}^S}$$

und repräsentiert damit den mittleren Oxidationszustand des Fe. Die gefundenen Werte lassen keine Abhängigkeit des Oxidationszustandes am Fe von der Betriebsdauer erkennen. Lediglich bei Versuch EV3 mit dem lanthanhaltigen Katalysator C ist ein Zuwachs in der Oxidationszahl in den ersten zwei Synthesestunden festzustellen.

Anders als im Falle des Fe stellt sich die Abhängigkeit von der Betriebszeit im Falle des Rh dar, wie in Tabelle 3.8 gezeigt ist. Nach der Reduktion weist das Rh in der Oberfläche eine mittlere Oxidationszahl von 2,58 auf. Dies entspricht

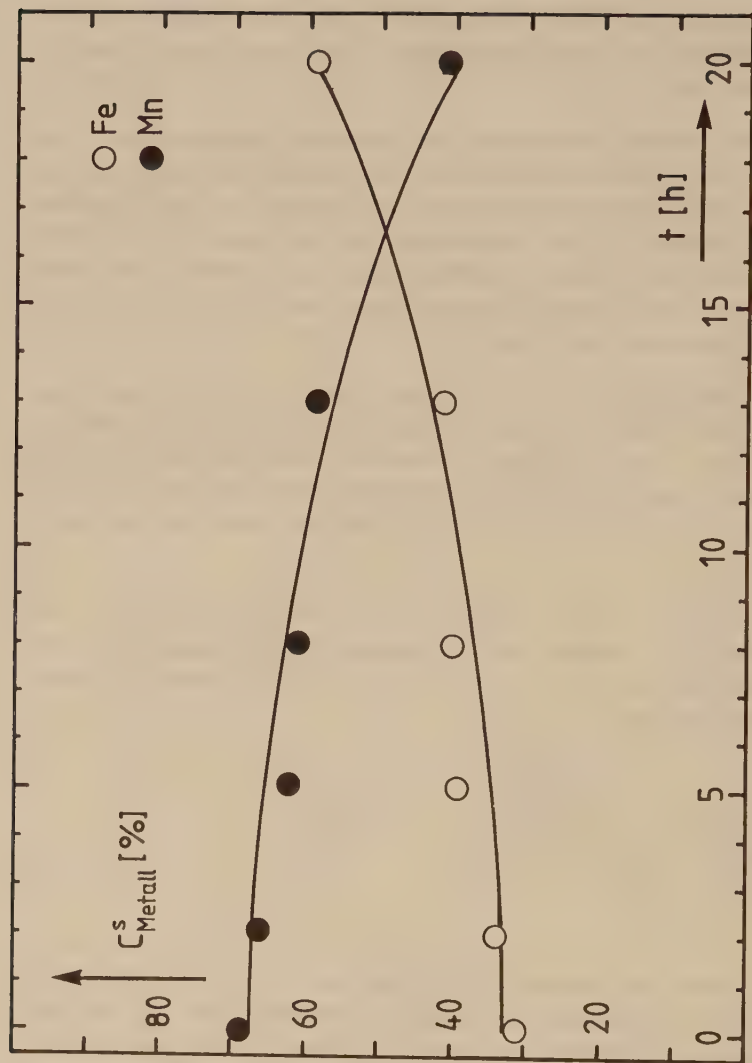


Abbildung 3.12 Zeitliche Entwicklung der Oberflächenzusammensetzung.
Versuch EV 1 (Kat. B Fe/Mn = 50:50 im Volumen)

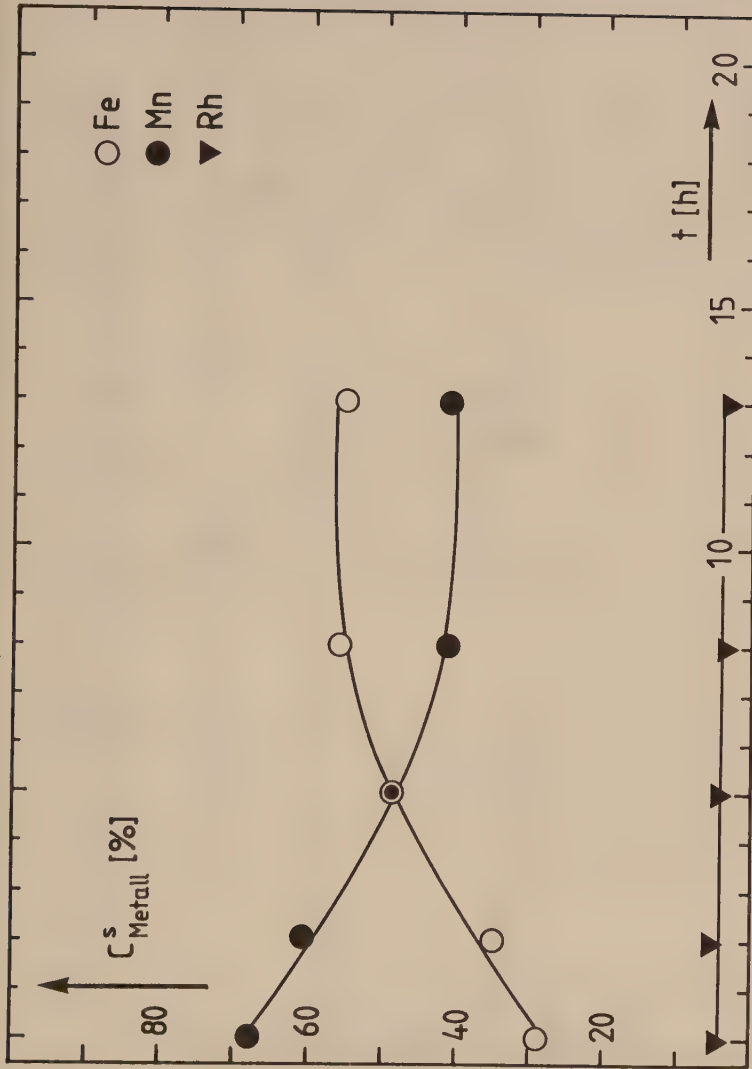


Abbildung 3.13 Zeitliche Entwicklung der Oberflächenzusammensetzung.
Versuch EV 2 (Kat. D Fe/Mn/Rh = 54:45:1 im Volumen)

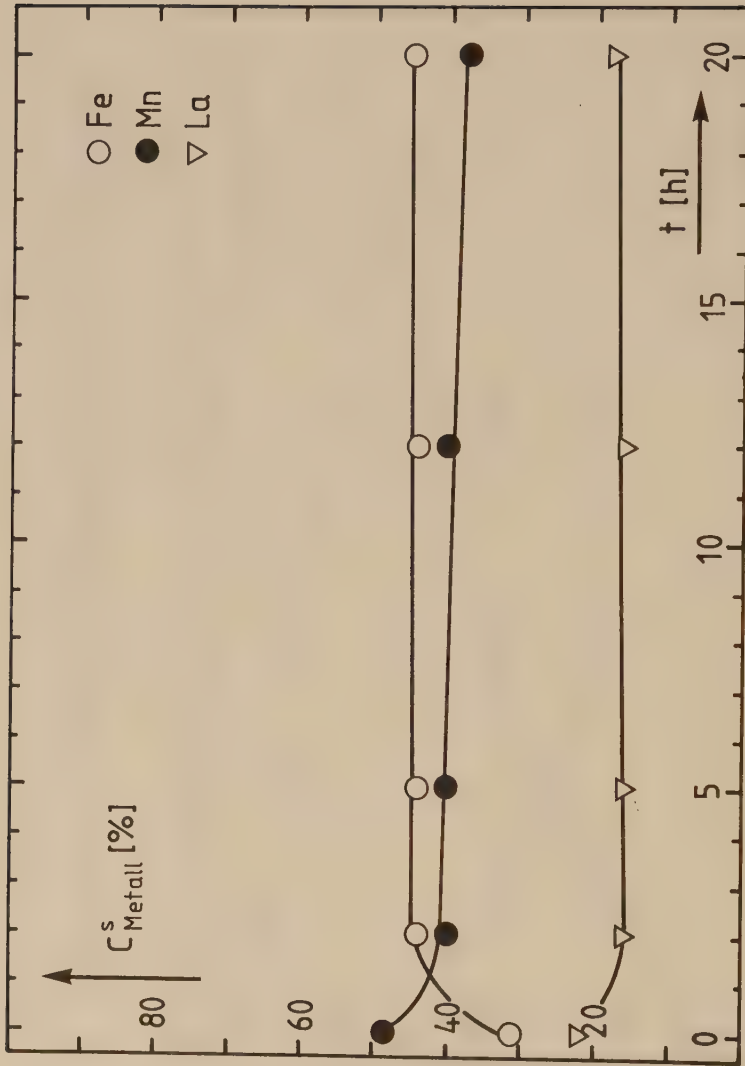


Abbildung 3.14 Zeitliche Entwicklung der Oberflächenzusammensetzung.
Versuch EV 3 (Kat. C Fe/Mn/La = 52:43:5 im Volumen)

ungefähr einem Anteil an Rh^0 von 14 %. Festzuhalten ist, daß bei allen Spektren nur Linien von Rh^0 und Rh^{3+} auftauchten. Mit fortschreitender Synthesedauer steigt die Oxidationszahl des Rh an, um nach 13 Stunden den Wert 3, also die vollständige Oxidation zum Rh^{3+} , zu erreichen.

Bei den durchgeführten Versuchen konnte in keinem Fall eine signifikante Änderung der Oxidationszahl von Mn beobachtet werden. Für den Mn- $2p_{3/2}$ -Peak wurde immer eine Bindungsenergie von knapp unterhalb 642 eV gemessen, was einem Oxidationszustand zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} zugeordnet werden kann. La wird in allen Fällen nur als La^{3+} beobachtet. Die beobachteten Bindungsenergien aller Linien stimmen exakt mit den Literaturangaben für La^{3+} im La_2O_3 überein /9,8/.

3.3.2 Katalysatoren aus der Hochdrucksynthese

Die Katalysatoren die in der Hochdrucksynthese im Festbettrohrreaktor zum Einsatz kamen, wurden in den jeweiligen Stadien der Versuche oberflächenanalytischen Untersuchungen unterzogen, mit dem Ziel die Konzentrationen der einzelnen Metalle in der Oberfläche festzustellen. Auf eine Untersuchung von Oxidationszuständen oder Reduktionsgraden mußte verzichtet werden, da die Katalysatoren unterschiedlichen Vorbehandlungen oder auch Transfer-Operationen unterworfen waren.

In der Tabelle 3.9 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgeführt. Allgemein muß festgehalten werden, daß die Reduktion der Kontakte zu einer Verringerung der Konzentration an Eisen in der Oberfläche führt. Dieser Effekt ist je nach zugesetztem Promotormetall unterschiedlich stark ausgeprägt. Während nach der Reduktion des Basiskatalysators A/B und des lanthanhaltigen Kontaktes C 31 at.-% Eisen in der Oberfläche nachgewiesen werden können, enthält der rhodiumhaltige Katalysator D noch 29 at.-% und der mit Kupfer dotierte Katalysator E lediglich 27 at.-%.

Überraschend stellen sich die Ergebnisse bezüglich der Promotormetalle dar. Nach der Reduktion finden Rhodium und Kupfer sich in der Oberfläche ungefähr in der doppelten Konzentration wie im Volumen. Lanthan ist jedoch um einen Faktor 4 in der Oberfläche angereichert.

Der Kontakt mit der Synthesegasatmosphäre führt bei allen Katalysatoren zunächst zu einem Anstieg der Oberflächenkonzentration an Eisen. Bei dem undotierten Katalysator A/B zeigt sich jedoch dieser Anstieg nur nach der Synthese bei 2,25 MPa Synthesegaspartialdruck. Die Katalysatorcharge die 8,10 MPa Synthesegas

Versuch Katalysator	EV1 B Fe/Mn	EV2 D Fe/Mn/Rh	EV3 C Fe/Mn/La
$f_{\text{Fe}}^{\text{ox}}$ nach			
Reduktion	2,72 (4)	2,19 (14)	1,93 (21)
2 h Synthese	2,62 (2)	2,31 (10)	2,37 (12)
5 h Synthese	2,83 (2)	2,24 (12)	2,37 (11)
8 h Synthese	2,89 (1)	2,30 (14)	
12 h Synthese			2,42 (10)
13 h Synthese	2,73 (4)	2,33 (14)	
20 h Synthese	2,50 (9)		2,52 (24)

Tabelle 3.7 Zeitliche Entwicklung der Oxidationsstufe des Eisens in der Katalysatoroberfläche
Werte in Klammern: Prozentuale Anteile von Fe^0 an der gesamten Eisenmenge in der Oberfläche

Versuch Katalysator	EV2 D Fe/Mn/Rh
$f_{\text{Rh}}^{\text{ox}}$ nach	
Reduktion	2,58 (14)
2 h Synthese	2,79 (7)
5 h Synthese	2,82 (6)
8 h Synthese	2,88 (4)
13 h Synthese	3,00 (0)

Tabelle 3.8 Zeitliche Entwicklung der Oxidationsstufe des Rhodiums in der Katalysatoroberfläche
Werte in Klammern: Prozentuale Anteile von Rh^0 an der gesamten Rhodiummenge in der Oberfläche

ausgesetzt war, zeigt in der Oberfläche nur noch einen Eisenanteil von 25 at.-%. Der mit Kupfer dotierte Kontakt E enthält nach der Synthese die höchsten Eisenanteile in der Oberfläche mit 69 at.-%.

Die Oberflächenanteile der Promotorelemente Kupfer und Lanthan werden durch die Synthese nicht weiter beeinflusst. Es werden identische Ergebnisse gefunden wie nach der Reduktion mit Wasserstoff. Im Falle des Rhodiums ist nach der Synthese bei 8,10 MPa Synthesegaspartialdruck das Promotormetall nur noch in der Größenordnung der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens zu bestimmen. Um Kenntnisse über den Verbleib des Rhodiums zu erhalten wurde ein Spektrum des synthesesegelaufenen Kontaktes in sehr fein pulverisiertem Zustand durchgeführt. Bei diesem Spektrum, daß in erster Linie durch die Zusammensetzung im inneren des Katalysatorpelletes bestimmt wird, wurden folgende Ergebnisse erhalten.

Eisen	33 at.-%
Mangan	64 at.-%
Rhodium	2 at.-%

Diese Befunde liegen wieder im Bereich der Konzentrationen, die nach der Reduktion nachgewiesen wurden. Daraus kann gefolgert werden, daß lediglich die Oberfläche und nicht das Volumen des Katalysators an Rhodium verarmt ist. Es muß allerdings offengelassen werden, ob das Rhodium ins Pelletinnere migriert ist oder das Pellet verlassen hat.

Interessante Details bieten die Spektren im Bereich der O-1s- und C-1s Linien, wie bereits in Kapitel 3.3.1.2 exemplarisch gezeigt wurde. Bei den Kontakten aus der Hochdrucksynthese findet man im O-1s-Bereich Linien bei einer Bindungsenergie von ca. 532,1, 530,0 und 527,1 eV. Die Linie bei $E_B = 530,0$ eV kann dem Sauerstoff im Fe/Mn-Oxid des Feststoffs zugeordnet werden /1/. Bei der Linie bei ca. 532,1 eV handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Sauerstoffspezies, die einer OH-Gruppe entspricht /9/. Die Sauerstofflinie bei 527,1 eV ist nur sehr spekulativ zuzuordnen. Wahrscheinlich hat man es hier mit dem Signal des Molybdänoxids des Probenhalters zu tun. Dafür spricht ebenfalls die Tatsache, daß diese Linie willkürlich nur im manchen Spektren erscheint.

Der Kohlenstoffbereich weist ebenfalls bis zu 3 Spezies auf, die zu einem dem Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen und in Carbonatstrukturen zuzuordnen sind. Zusätzlich ist teilweise eine Linie vorhanden, die entweder Carbiden oder dem Kohlenstoff am Probenhalter zugeordnet werden kann.

Kat.	Vorbeh.	t_{Syn}	$P_{\text{SG}}^{\text{max}}$	c_{Fe}^{S}	c_{Mn}^{S}	c_{La}^{S}	c_{Rh}^{S}	c_{Cu}^{S}
		h	MPa	at.-%				
Fe/Mn								
B	Herstellung			55	45			
B	Reduktion			31	69			
A	Synthese	431	2,25	38	62			
B	Synthese	661	8,10	36	64			
Fe/Mn/La								
C	Herstellung			52	43	5		
C	Reduktion			31	48	22		
C	Synthese	424	3,60	33	48	19		
C	Synthese	307	8,10	36	42	22		
Fe/Mn/Rh								
D	Herstellung			54	45		1	
D	Reduktion			29	68		2	
D	Synthese	682	8,10	58	42		<0,5	
Fe/Mn/Cu								
E	Herstellung			54	45			1
E	Reduktion			27	71			2
E	Synthese	426	8,10	69	29			2

Tabelle 3.9 Oberflächenzusammensetzungen der in der Hochdrucksynthese eingesetzten Katalysatoren zu verschiedenen Versuchsstadien

In der Tabelle 3.10 sind die Anteile die die Einzelspezies am gesamten O-1s- bzw C-1s-Bereich einnehmen aufgeführt. Die nur teilweise auftretende Sauerstofflinie bei einer Bindungsenergie von 527,1 eV wurde dabei nicht berücksichtigt, da sie vermutlich durch den Probenhalter verursacht wird. Bei der Bewertung der Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß Veränderungen der Katalysatoren bei der Probenvorbehandlung und dem Probentransfer nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Im Falle des C-1s-Bereichs können zufällige Fehler in beträchtlichem Maße auftreten, da nicht gewährleistet ist, daß auf den Katalysatoren befindliche Kondensate bzw. Xylol-Reste aus der Extraktion bei allen Proben im gleichen Maße entfernt wurden. Der gesamte Oberflächengehalt an Kohlenstoff variiert unsystematisch und erreicht teilweise Werte von bis zu 80 %.

Durch die Untersuchung der Katalysatoren A/B und C, von denen jeweils Proben mit unterschiedlichen zeitlichen Belastungen und unterschiedlichen maximalen Betriebszeiten vorlagen, konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Ausbildung der Carbonatstruktur sowohl durch lange Betriebszeiten, als auch durch hohen Synthesegaspartialdruck begünstigt wird. Die Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen. Die gleiche Aussage gilt hinsichtlich der Hydroxid-Spezies, wobei jedoch die Betriebszeit einen entscheidenderen Einfluß zu haben scheint, wie aus den am lanthanhaltigen Katalysator erhaltenen Ergebnissen hervorgeht.

Kat.	Metalle	t_{Syn} h	$p_{\text{SG}}^{\text{max}}$ MPa	O-1s		C-1s		
				OH	Oxid	CO_3^{2-}	CH_2	Carb?
				%	%	%	%	%
A	Fe/Mn	431	2,25	13	87	<10	>90	-
B	Fe/Mn	661	8,10	81	19	21	39	40
C	Fe/Mn/La	424	3,60	85	15	17	33	50
C	Fe/Mn/La	307	8,10	63	37	45	47	8
D	Fe/Mn/Rh	682	8,10	<10	>90	<10	>90	-
E	Fe/Mn/Cu	426	8,10	74	26	<10	>90	-

Tabelle 3.10 Prozentuale Anteile der Einzelspezies an den O-1s und C-1s-Linienbereichen. Der gesamte O-1s- bzw. C-1s-Bereich entspricht jeweils 100 %.

3.4 Diskussion

3.4.1 Reduzierte Kontakte

Nach der Reduktion wird bei allen Proben eine deutliche Abnahme des Eisengehaltes in der Oberfläche verglichen mit der Volumenzusammensetzung festgestellt. Diese Eisenverarmung oder Mangananreicherung in den oberflächennahen Schichten kann auf Vorgänge während der Reduktion, aber auch während der Kalzination der Proben zurückgeführt werden. Wie Hess et al. /27/ sowie Grzybek et al. /24/ zeigen konnten führt bereits die thermische Vorbehandlung zu einer Mangananreicherung in der Oberfläche. Dabei wird angenommen, daß Mangan in der Hämatitphase auf Zwischengitterplätzen angeordnet ist. Während der Kalzination sind diese Mn^{3+} -Ionen mobil und diffundieren an die Oberfläche der Katalysatoren.

Während der Reduktionsphase wird angenommen, daß Eisen und Mangan mobil sind. Schmalzried /28/ konnte zeigen, daß bei der Reduktion von gemischten Fe/Mn-Oxiden eine Wanderung des Eisens zu Kristallisationszentren in den Festkörper stattfindet. Die Fehlstellen werden durch Mangan aufgefüllt, das im vorliegenden MnO mobil sein soll. Der Reduktionsvorgang beginnt im Inneren des Feststoffes, indem Sauerstoff schnell aus dem Volumen zur Oberfläche diffundiert und dort abreagiert.

Der Effekt der Mangananreicherung durch eine Behandlung mit reduzierenden Gasen konnte auch von Benneke /29/ gezeigt werden. Er untersuchte Fe/Mn-Legierungen, die mit CO und H_2 behandelt wurden mittels XPS und SIMS und erhielt ähnliche Befunde.

Stencel et al. /25, untersuchten die Verteilung des Eisens in einem gefällten Fe/Mn-Oxid-Katalysator, indem sie schrittweise Schichten mittels Ar^+ -Beschuß abtrugen. Zum Inneren des Feststoffs wurden dabei wieder eisenreichere Schichten beobachtet. Die Autoren schätzten dabei die Dicke der eisenverarmten Schicht mit ca. 15 nm ab.

Nach der Reduktion sollte man einen hohen Reduktionsgrad des Eisens vermuten. Die ermittelten Werte liegen jedoch in der Nähe des Fe^{3+} , also sind die Eisenatome der Oberflächenschichten im nahezu vollständig oxidierten Zustand. Wird der Reduktionsvorgang von Fe/Mn-Fällungskatalysatoren mittels TPR-Techniken (temperature programmed reduction) untersucht, so errechnen sich Reduktionsgrade von mehr als 60 % /25/. Stencel et al. /25, fanden bei ihren Arbeiten, daß auch mittels XPS nach dem Sputtern mit Ar, d.h. in tieferen Schichten des Feststoffs, bis zu 60 % des nachgewiesenen Eisens im vollständig reduzierten Zustand ist, während die Oberfläche nur weniger als 10 % Fe^0 aufweist. Die Autoren postulieren

eine an der Oberfläche vorliegende FeOOH -Spezies. Diese Spezies sollte durch die chemische Verschiebung der O-1s-Linie nachzuweisen sein. In der Tat finden die Autoren eine zweite Linie für den Sauerstoff, die einer Hydroxyl-Spezies zugeordnet werden kann. Diese Ergebnisse decken sich mit denen, die an den hier untersuchten Katalysatorsystemen erhalten wurden.

Es kann nicht geklärt werden, wie diese OH-Spezies bereits in der Reduktionsphase gebildet wurde. Möglicherweise sind Sauerstoff- und Wasserspuren im Reduktionsgas für Veränderungen im oberflächennahen Bereich durch sehr schnelle Reaktionen verantwortlich, wie Benneke vermutet /29/. Wahrscheinlicher erscheint es jedoch, daß bereits geringste Spuren von Sauerstoff im Vakuum beim Proben-transfer von der Hochdruckkammer in die Analysenkammer für eine derartige Veränderung der Oberfläche verantwortlich sind. Wird die Reduktion im Hochvakuumteil der LHS-10-Apparatur direkt und nicht in der Hochdruckkammer durchgeführt, werden deutlich niedrigere Oxidationsstufen, bis hin zur vollständigen Reduktion bei den reduzierten Kontakten, gefunden /24/.

3.4.2 Veränderungen während der Synthese

Während der In-situ-Versuche fällt am stärksten die Veränderung im Fe/Mn-Verhältnis ins Auge. Bei allen Katalysatoren steigt mit zunehmender Betriebszeit der Eisengehalt in der Oberfläche an. Diese Erhöhung der Eisenkonzentration scheint verantwortlich für den Anstieg der katalytischen Aktivität zu sein. Beim Fe/Mn-Basiskatalysator A/B steigt die Aktivität von 4,8 auf 8,8 mol (h kg_{kat})⁻¹. Korrespondierend dazu wird ein Anstieg der Eisenoberflächenkonzentration von 31 auf 59 % beobachtet. Analog liegen die Verhältnisse beim rhodiumhaltigen Katalysator D. Auch dort steigt die Aktivität während der Versuchszeit an, ebenso der Eisengehalt in der Katalysatoroberfläche. Die Geschwindigkeit der Zunahme liegt bei der Aktivität und beim Eisengehalt etwa in der gleichen Größenordnung.

Mit dem Beginn der Synthese von Kohlenwasserstoffen wird die Katalysatoroberfläche auch dem Kontakt mit Wasser und Kohlendioxid ausgesetzt. Diese Gase verursachen nun oxidative Veränderungen des Katalysators. Nach Schmalzried /30/ können Oxidationsvorgänge, abhängig von den Migrationsgeschwindigkeiten der beteiligten Atome oder Ionen im Feststoff, entweder vom innen nach außen oder umgekehrt verlaufen. Im Gegensatz zur Reduktion in Wasserstoffatmosphäre erfolgt nun die Oxidation des Fe/Mn-Katalysators unter Synthesebedingungen von außen nach innen, wie Grzybek et al. /26/ ausführen. Oxidative Veränderungen der Oberfläche sind jedoch nach Papp et al. /31/ ursächlich für die Anreicherung der

Katalysatoroberfläche mit Eisen. Bei der Behandlung von reduzierten Fe/Mn-Oxiden und -Legierungen mit Luft, stellten die Autoren die Bildung einer passivierenden Eisenoxidoberflächenschicht, und damit eine Anreicherung von Eisen fest. Die Anreicherung von Eisen via Carbonylverbindungen aus den Gasflaschen kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Obwohl die zeitliche Entwicklung des Oxidationszustandes des Eisens in der Oberfläche nicht diskutiert werden kann (vgl. Kapitel 3.3.1.1), so läßt sich doch vermuten, daß die Zugabe von Rhodium als Promotormetall die Oxidationsstufe des Eisens herabsetzt. Dies untermauert die Befunde, die bereits in früheren Arbeiten /24/ gemacht wurden, daß die katalytische Aktivität der Kontakte in großem Maße von der Oxidationsstufe des Eisens in der Oberfläche abhängig ist. Je niedriger die Oxidationsstufe ist, desto aktiver ist der Katalysator.

Die Selektivitätsdaten während der In-Situ-Versuche EV1 und EV2 unterscheiden sich für die beiden Katalysatoren grundlegend. Während bei Versuch EV1 am promotorfreien Fe/Mn-Katalysator nur geringfügige Veränderungen hinsichtlich der Kohlenwasserstoffverteilung festgestellt werden, kann man eine deutliche Abnahme der Kohlendioxidselektivität beobachten. Die Olefin/Paraffin-Verhältnisse nehmen von Beginn an stetig zu. Dieser Befund untermauert die Annahme /32/, daß frisch reduzierte Fe/Mn-Katalysatoren bevorzugt paraffinische Produkte bilden. Betrachtet man das Selektivitätsverhalten des rhodiumhaltigen Kontaktes bei Versuch EV2, stellt man im Gegensatz zum Katalysator B eine Veränderung in der C-Zahl-Verteilung fest. Die Selektivitäten zu kurzkettigen Verbindungen werden mit fortschreitender Betriebszeit bevorzugt. Gleichzeitig ist ein drastischer Abfall der Olefin/Paraffin-Verhältnisse zu beobachten.

Mit fortschreitender Syntheszeit spielen sich hier Veränderungen in der Hydrieraktivität des rhodiumhaltigen Kontaktes ab. Rhodium, als bekannt guter Hydrierkatalysator, erhöht die Adsorptionsfähigkeiten des Feststoffs bezüglich Wasserstoff. Dies drückt sich in der erhöhten Aktivität aus, und führt zu verstärkten Hydrierreaktionen.

Im gleichen Zeitraum findet auch eine starke Veränderung der Oxidationsstufe des Rhodiums statt. Nimmt man also an, daß die Adsorptionseigenschaften für den Reaktionspartner Wasserstoff durch die Rhodiumdotierung entscheidend beeinflusst werden, so muß man aus den Veränderungen während der ersten 13 Stunden der Synthese den Schluß ziehen, daß durch die Verlagerung zum oxidierten Rh^{3+} die Wasserstoffadsorption auf dem Katalysator bevorzugt abläuft.

3.4.3 Katalysatoren aus der Hochdrucksynthese

Die Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung der Katalysatoren zeigen ein sehr komplexes Zusammenspiel zwischen Festkörpereigenschaften und Syntheseverhalten.

Betrachtet man die dotierten Katalysatoren, so stellt man nach der Synthese eine Erhöhung der Fe-Oberflächenkonzentration gegenüber dem reduzierten Zustand fest. Weiterhin zeigt sich, daß die Stärke dieser Fe-Anreicherung der Katalysatoroberfläche umso stärker ist, je stärker das entsprechende Dotierungsmetall die Aktivität der Kontakte erhöht. So findet man bei dem am wenigsten aktiven La-haltigen Katalysator C eine Fe-Oberflächenkonzentration von 36 at-%. Der sehr aktive Rh-haltige Katalysator zeigt dem gegenüber eine Fe-Konzentration von 58 % in der Oberfläche und der Cu-haltige Kontakt E von 69 %. Diese Befunde bestätigen den häufig erhaltenen Befund, daß Eisen die eigentlich aktive Katalysatorkomponente darstellt. Beim Basiskatalysator A/B ist die Situation geringfügig anders. Obwohl dieser Katalysator im oberen Druckbereich eine deutlich höhere Aktivität als der La-haltige Kontakt C aufweist, liegt die Oberflächenanreicherung des Fe in derselben Größenordnung. Vermutlich liegt der Grund für die relativ geringe Aktivität des lanthanhaltigen Katalysators in der Konzentrierung des Lanthans in der Oberfläche. Auf diese Weise blockiert das nur gering aktive Lanthan die Oberflächenplätze für die Synthesereaktionen.

Die katalytische Aktivität bei einem Synthesegaspartialdruck von 8,1 MPa kann nicht mit den Oberflächengehalten an Fe korreliert werden, da alle Kontakte bei diesem Betriebspunkt eine sehr niedrige Aktivität in etwa vergleichbarer Größenordnung aufweisen. Mit zunehmenden Betriebsdruck und auch mit zunehmender Betriebszeit werden in den Spektren der synthesesegelaufenen Katalysatoren zunehmend Anteile von Carbonat-Kohlenstoff nachgewiesen. Wie auch aus früheren Untersuchungen /32/ hervorgeht, bildet sich in synthesesegelaufenen Fe/Mn-Katalysatoren Mangancarbonat. Mittels der XRD-Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß es sich hierbei um die Ausbildung einer Phase durch den gesamten Feststoff hindurch handelt. Mangancarbonat ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen thermodynamisch begünstigt /33/ und weist keinerlei katalytische Aktivität auf. Pennline et al. /34/ stellten ebenfalls die Bildung von Mn-Carbonat fest und führten darauf die Desaktivierung der Kontakte zurück.

Nach einer Synthesezeit von 682 h und einem maximalen Synthesegaspartialdruck von 8,1 MPa weist der Rh-haltige Katalysator D nur noch geringe Rh-Spuren von weniger als 0,5 % in der Oberfläche auf. Durch die Untersuchung des feinvermahlenden synthesesegelaufenen Kontaktes konnte gezeigt werden, daß es sich hierbei nur um eine Verarmung der Oberfläche handelt. Im Feststoff werden Rh-

Konzentrationen der Größenordnung der eingesetzten Menge gefunden. Aufgrund des geringen Rh-Gesamtgehaltes sind die vorliegenden Ergebnisse nicht dazu geeignet, Aussagen darüber zu treffen, ob Rh durch eine Carbonylbildung aus der Oberfläche herausgelöst wurde und so das Katalysatorpellet verlassen hat oder ob eine Migration des Metalls in den Katalysatorfeststoff stattgefunden hat.

Eine interessante Erscheinung ist beim La-haltigen Katalysator C festzustellen. Normalerweise stellt man bei der Untersuchung des La-3d-Bereiches fest, daß jeweils zwei Maxima beobachtet werden. Diese aus der Literatur bekannte Erscheinung wird auch beim reduzierten La-haltigen Kontakt in dieser Arbeit festgestellt. Nach Durchführung der Hochdrucksynthese findet man wie aus Abbildung 3.15 ersichtlich jedoch nur noch ein Maximum. Der Satellit, der durch Elektronen im angeregten Zustand hervorgerufen wird, ist nur noch in geringem Maße vorhanden, wie man aus den Asymetrien der Peakflanken schließen kann. Nähert man die nach der Hochdrucksynthese beobachtete La-3d-Linie mit synthetischen Kurven an, so stellt man fest, daß sich die Halbwertsbreiten der beiden Signale beträchtlich vergrößert haben. Aus dieser Erscheinung kann darauf geschlossen werden, daß sich die Dispersion des Lanthans in der Katalysatoroberfläche durch die Hochdrucksynthese deutlich erhöht hat, da zur Ausbildung des Satelliten Lanthanensembles in der Katalysatoroberfläche vorhanden sein müssen. Die Synthesegasatmosphäre bewirkt also eine Mobilität des Lanthan im bzw. auf dem Feststoff. Einen Einfluß dieses Befundes auf die katalytischen Eigenschaften des lanthanhaltigen Katalysators abzuleiten ist schwierig. Möglicherweise bewirkt das bevorzugt in der Oberfläche vorliegende, fein verteilte Lanthan die niedrige Aktivität dieses Kontaktes.

Im weiteren sollen die an den synthesesegelaufenen Kontakten erhaltenen Ergebnisse mit denen aus den in-situ-Versuchen verglichen werden. Die gefundenen Fe-Konzentrationen in der Oberfläche liegen deutlich unterhalb der Anreicherungen, die bei den in-situ-Versuchen festgestellt wurden. Es scheint sich also beim Fe/Mn-Katalysatorsystem um reversible Veränderungen zu handeln, die sich vor allen Dingen in den ersten Synthesestunden abspielen. Diese Veränderungen führen beispielsweise dazu, daß an einem undotierten Fe/Mn-Katalysator in den ersten Synthesestunden das Olefin/Paraffin-Verhältnis ein Maximum durchläuft /32/. Diese reversiblen Veränderungen der Katalysatoroberfläche und des gesamten Feststoffs gehen natürlich mit Phasenumwandlungen einher, wie die XRD-Untersuchungen der Katalysatoren zeigen. Löchner et al. /35/ analysierten mittels XRD-Untersuchungen die Phasenzusammensetzungen verschiedener Fe/Mn-FT-Katalysatoren in Abhängigkeit der Synthesedauer. Die Autoren testeten dabei Katalysatoren die bei 1 MPa in der Synthese eingesetzt waren. Einer der getesteten Katalysatoren stimmte in seiner Herstellung und Zusammensetzung mit dem hier verwendeten

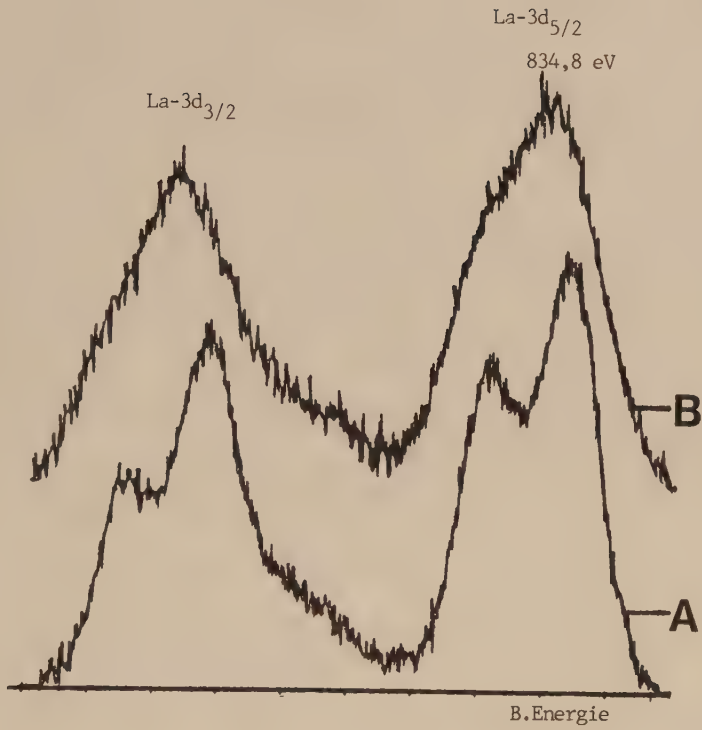


Abbildung 3.15 Peakverbreiterung durch erhöhte Dispersion am Beispiel von Lanthan
A - nach Reduktion
B - nach Synthese P = 8,1 MPa

Fe/Mn-Katalysator A/B überein. Bei den Untersuchungen wurde das Auftreten gewisser Phasen zu einem bestimmten Zeitpunkt beobachtet, die später wieder verschwanden. So traten z.B. metallisches Eisen und Eisencarbide nur zwischen 20 und 80 Stunden Synthese auf, während eine komplizierte Eisen/Mangan-Spinell-Struktur zunächst abnahm, um mit langen Betriebszeiten wieder verstärkt aufzutreten. Obwohl diese Untersuchungen im Volumen des Katalysator betrafen, müssen daraus auch Veränderungen in der Oberfläche resultieren. Die Veränderungen des Katalysator bezüglich der Phasenzusammensetzung können durchaus zunächst zu einem Anstieg des Fe/Mn-Verhältnisses in der Oberfläche führen, um später wieder eine ansteigende Mn-Konzentration zu verursachen.

In diesem Zusammenhang müssen auch die Arbeiten von Hess /36/ neu interpretiert werden. Hess untersuchte die Oberflächenkonzentrationen von Fe/Mn-Katalysatoren vor und nach der Synthese. Nach der Abnahme der Eisenoberflächenkonzentration durch thermische Behandlung und Reduktion fand er nach der Synthese keine weitere Veränderung des Fe/Mn-Verhältnisses am Katalysator A/B. Das Auftreten einer Eisenanreicherung in der Oberfläche konnte bei den damaligen Untersuchungen nicht beobachtet werden, da die Katalysatoren erst nach 200 Stunden Synthese zur Untersuchung kamen.

Literatur

Kapitel 3

1. Lindner U., Diplomarbeit. Ruhr-Universität, Bochum 1987.
2. Brundle C.R., Chuang T.J., Wandelt K.; Surf.Sci., 68 (1977), 459.
3. Kishi K., Ikeda S.; Bull.Chem.Soc.Jpn., 46 (1973), 341.
4. McIntyre N.S., Zetaruk D.G.; Anal.Chem., 49 (1977), 1521.
5. Krebs H.J., Bonzel H.P., Schwarting W., J.Catal., 72 (1981), 199.
6. Dwyer D.J., Hardenbergh J.H.; Appl.Surf.Sci., 19 (1984), 14.
7. Oku M., Hirokawa K., Ikeda S.; J.Elec.Spec.Rel.Phen, 7 (1975), 465.
8. Fleisch T., Hicks R.F., Beil A.T.; J.Catal., 87 (1984), 398.
9. Siegmann H.C., Schlapbach L., Brundle C.R.; Phys.Rev.Lett., 40 (1978), 972.
10. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E.; Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota 1979.
11. Ramquist L., Hamrin K., Johansson G., Fahlmann A., Nordling C.; J.Phys.Chem.Solids, 30 (1969), 1835.
12. Gelius U., Hedén P.F., Hedman J., Lindberg B.J., Manne R., Nordberg R., Nordling C., Siegbahn K., Phys.Scr., 2 (1970), 70.
13. van't Blik H.F.J., van Zon J.B.A.D., Huizinga T., Vis J.C., Koningsberger D.C., Prins R.; J.Am.Chem.Soc., 107 (1985), 3139.
14. Gysling H.J., Monnier J.R., Apai G.; J.Catal., 103 (1987), 407.
15. Brinen J.S., Melera A.; J.Phys.Chem., 76 (1972), 2525.
16. Watson P.R., Somorjai G.A.; J.Catal., 72 (1981), 347.
17. Dwyer D.J., Hardenbergh J.H.; J.Catal., 87 (1984), 66.
18. Oku M., Hirokawa K.; J.Elec.Spec.Rel.Phen, 8 (1976), 475.
19. Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H.; Anal.Chem. 51 (1979), 466.
20. Wagner C.D., Davis L.E., Zeller M.V., Taylor J.A., Raymond R.M., Gale L.H.; Surf. Interface Anal., 3 (1981), 21.

21. Briggs D., Seah M.P., "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, J.Wiley & sons, New York 1983.
22. Seah M.P.; Surf. Interface Anal., 2 (1980), 222.
23. Wandelt K.; Surf.Sci.Reports, 2 (1982) 1.
24. Grzybek T., Papp H., Baerns M., Appl.Catal. 29 (1987), 335.
25. Stencil J.M., Diehl J.R., Miller S.R., Anderson R.A., Zarochak M.F., Pennline H.W.; Appl.Catal., 33 (1987), 129.
26. Grzybek T., Papp H., Baerns M.; Appl.Catal., 29 (1987), 351.
27. Hess D., Papp H., Baerns M.;
Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 90 (1986), 1234.
28. Schmalzried H., Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 88 (1984), 1186.
29. Benneke W., Dissertation, Technische Universität, Berlin 1982.
30. Schmalzried H.; Ber.Bunsenges.Phys.Chem.; 87 (1983), 551.
31. Papp H., Deppe P., Rosenberg M.;
Hyperfine Interactions, 28 (1986), 903.
32. Richter B., Baerns M.; Chem.Ztg., 109 (1985), 395.
33. Barin I., Knacke O.; "Thermochemical Properties of Inorganic Substances",
Springer-Verlag, Berlin, New York 1973.
34. Pennline H.W., Zarochak M.F., Tischer R.E., Schehl R.R.; Appl.Catal., 21
(1986), 313.
35. Löchner U., Papp H., Baerns M.; Appl.Catal., 23 (1986), 339.
36. Hess D.; Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1985.

4. Schlußfolgerungen

Gefällte Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf der Basis von Fe und Mn wurden mit La, Rh und Cu modifiziert und in der Hydrierung von Kohlenmonoxid eingesetzt. Ihr katalytisches Verhalten hinsichtlich Aktivität und Selektivität wurde untersucht. Von besonderem Interesse waren dabei die Selektivitäten an kurzkettigen, olefinischen, sowie an sauerstoffhaltigen Verbindungen. Der Einfluß des Betriebsdrucks und unterschiedlicher Umsatzgerade auf das katalytische Verhalten wurde untersucht. Um die beobachteten Veränderungen erklären zu können, wurden die verwendeten Katalysatoren mittels XRD und XPS charakterisiert.

Sowohl durch Rh- als auch durch Cu-Zugabe wurde die katalytische Aktivität gegenüber dem undotierten Fe-Mn-Basiskatalysator gesteigert. Im Falle von Rh kann diese Aktivitätssteigerung einerseits auf eine Anreicherung von Fe auf der Katalysatoroberfläche, andererseits auf verstärkte H_2 -Adsorption zurückgeführt werden. Dementsprechend zeigt der rhodiumhaltige Katalysator auch eine erhöhte Hydrieraktivität. Die Aktivitätszunahme durch eine Dotierung mit Kupfer, kann ebenfalls auf eine gesteigerte Fe-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche und vermutlich auf eine Erhöhung des Eisenreduktionsgrades, der für eine ausgeprägte Aktivität verantwortlich sein soll, zurückgeführt werden. La_2O_3 , als schwerreduzierbares Metalloxid, führt zu einer Abnahme des Oberflächeneisengehaltes und damit zu einer Aktivitätsabnahme aufgrund einer starken Lanthan-anreicherung an der Oberfläche und Blockierung der syntheseaktiven Eisenzentren.

Höherer Synthesedruck und längere Betriebszeiten bewirken eine Desaktivierung durch die Ausbildung von $MnCO_3$ -Phasen im Katalysator. Dem bei den angewandten Reaktionsbedingungen thermodynamisch begünstigten Mangancarbonat ist keinerlei Aktivität hinsichtlich der Fischer-Tropsch-Synthese zuzuordnen.

Nach der Reduktion weisen die Katalysatoren einen niedrigeren Eisenoberflächengehalt auf, als nach der Volumenzusammensetzung erwartet wurde. In den ersten Synthesestunden kommt es jedoch zu einer raschen Steigerung der Eisenkonzentration an der Katalysatoroberfläche und damit zu einer Aktivitätssteigerung. Diese Effekte können auf Reduktions- bzw. Oxidationsvorgänge zurückgeführt werden.

Mit sinkenden Umsatzgraden, d.h. steigenden CO -Partialdrücken durchlaufen die Aktivität und die Olefin/Paraffin-Verhältnisse ein Maximum. Eine Beschreibung des Aktivitätsverhaltens in Abhängigkeit von den Produkt- und Eduktpartialdrücken war nur mittels empirischer Gleichungen möglich. Durch Veränderungen des Oxidations-/ Reduktionspotentials der Reaktionsatmosphäre kommt es bei Veränderungen des Umsatzgrades zu einer Veränderung der Oberflächen- und Volumeneigenschaften

der Katalysatoren, so daß eine Beschreibung des Aktivitätsverhaltens mit Gleichungen, die aus einer intrinsischen Kinetik hergeleitet wurden, nicht möglich ist.

Die Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten läuft an den verwendeten Katalysatoren nur in begrenztem Maße ab. Eine geringe Selektivitätssteigerung kann durch Rh- oder La-Dotierung erreicht werden. Niedrige Umsatzgrade und hohe Synthesedrucke wirken sich ebenfalls günstig aus. Es muß jedoch in Zweifel gezogen werden, ob Katalysatoren auf der Basis von Eisen und Mangan überhaupt zur Erzeugung von O-haltigen, organischen Verbindungen geeignet sind. Unter Umständen könnte eine interessante Alternative darin liegen, Katalysatoren auf Basis von z.B. Cu/Zn, wie sie für die Methanol-Synthese eingesetzt werden, dahingehend zu modifizieren, daß sie auch höhere Alkohole bilden.

Ist eine hohe katalytische Aktivität an einem Fe/Mn-Katalysator das Ziel einer Katalysatoroptimierung, so sollte dafür gesorgt werden, daß die Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche z.B. durch Rh gesteigert wird, hierdurch resultieren allerdings niedrigere Anteile an olefinischen Produkten. Katalysatormodifizierungen die den Oberflächenanteil an Eisen, möglichst in der Oxidationsstufe 0, steigern, sind anzustreben. Hierbei kann z.B. Kupfer in Konzentrationen um 1 at-% eingesetzt werden, wodurch auch eine hohe Olefinselektivität erreicht wird. Um Desaktivierung der Katalysatoren durch die Ausbildung von MnCO_3 zu vermeiden, sollte bei nicht zu hohen Synthesedrucken ($< 2 \text{ MPa}$) gearbeitet werden.

Werden sauerstoffhaltige Produkte am Fe/Mn-Katalysator gewünscht, so sollte bei hohen Synthesedrucken und niedrigen Umsatzgraden gearbeitet werden. Der Katalysator ist in diesem Fall dahingehend zu modifizieren, daß die molekulare CO-Adsorption, bei gleichzeitiger dissoziativer CO-Chemisorption, gefördert wird.

Anhang A

Tabellen

Selektivitäten der einzelnen C-Zahl-Fractionen
und Kohlendioxid für alle Versuche

Tabelle A1
 Selektivitäten C-Zahl-Fractionen und CO₂ in %

Versuchsnummer:	1b	1c	1d
Umsatz:	76.008	76.434	72.260
C 1	12.297	10.477	13.417
C 2	9.308	9.801	10.828
C 3	12.174	12.524	12.102
C 4	8.849	8.127	7.729
C 5	1.483	5.210	1.313
C 6	1.776	4.216	1.744
C 7	2.123	3.989	2.025
C 8	2.155	3.084	3.622
C 9	1.923	2.317	1.512
C 10	1.535	1.728	0.914
C 11	1.178	1.233	0.611
C 12	0.965	0.691	0.365
C 13	0.638	0.556	0.253
C 14	0.397	0.424	0.179
C 15	0.290	0.306	0.130
C 16	0.205	0.274	0.111
CO ₂	41.780	35.120	30.636

Tabelle A2
 Selektivitäten C-Zahl-Fractionen und CO₂ in %

Versuchsnummer:	2	2a	2b	2c	2d	2e
Umsatz:	64.579	74.280	61.045	53.599	46.298	32.832
C 1	9.681	10.733	9.011	20.751	26.060	20.043
C 2	8.830	9.632	10.689	14.676	16.410	13.751
C 3	12.092	11.948	12.324	13.992	13.354	11.956
C 4	8.297	7.759	7.385	7.341	7.720	6.191
C 5	5.962	6.257	5.097	2.529	2.118	0.004
C 6	5.152	4.874	5.831	1.710	1.613	0.029
C 7	4.061	3.832	5.483	0.718	0.774	0.112
C 8	3.284	3.202	4.609	0.241	0.347	0.239
C 9	2.720	2.461	3.196	0.044	0.117	0.318
C 10	2.001	1.867	2.106	0.000	0.027	0.269
C 11	1.464	1.572	1.222	0.000	0.000	0.225
C 12	0.905	0.809	0.719	0.000	0.000	0.127
C 13	0.728	0.583	0.338	0.000	0.000	0.098
C 14	0.569	0.440	0.282	0.000	0.000	0.079
C 15	0.428	0.370	0.146	0.000	0.000	0.073
C 16	0.296	0.263	0.088	0.000	0.000	0.058
CO ₂	35.648	39.544	24.844	26.577	26.353	28.280

Tabelle A3

Selektivitäten C-Zahl-Fractionen und CO₂ in %

Versuchsnummer:	3	3a	3b	3c
Umsatz:	14.469	53.965	73.895	71.749
C 1	13.200	15.099	14.962	11.130
C 2	13.484	12.261	11.820	11.127
C 3	13.618	12.285	12.647	13.524
C 4	7.929	6.499	6.864	7.709
C 5	1.367	2.919	3.260	4.165
C 6	2.380	2.123	1.293	5.203
C 7	2.179	1.620	4.172	5.247
C 8	1.490	1.704	2.802	4.396
C 9	0.863	1.508	2.259	3.269
C 10	0.651	1.243	1.518	2.051
C 11	0.529	1.138	0.978	1.354
C 12	0.422	0.660	0.705	0.932
C 13	0.298	0.447	0.617	0.816
C 14	0.209	0.327	0.500	0.562
C 15	0.170	0.262	0.423	0.487
C 16	0.120	0.215	0.372	0.480
CO ₂	21.758	40.394	38.047	25.273

Tabelle A4
 Selektivitäten C-Zahl-Fractionen und CO₂ in %

V.-Nr.:	4	4a	4b	4c	4d	4e	4f
Umsatz:	80.789	73.684	61.873	67.761	62.044	53.672	13.040
C 1	18.182	19.753	22.279	29.062	34.019	36.306	24.874
C 2	7.262	8.891	8.764	9.578	9.680	9.270	13.637
C 3	7.801	8.359	9.012	9.270	8.624	8.066	13.890
C 4	4.985	5.460	5.815	5.466	4.926	4.527	9.602
C 5	n. b.	3.366	3.828	2.434	1.050	n. b.	5.740
C 6	n. b.	3.119	3.714	2.507	0.817	n. b.	8.068
C 7	n. b.	2.836	3.341	2.173	0.463	n. b.	6.317
C 8	n. b.	2.586	2.987	1.954	0.288	n. b.	3.856
C 9	n. b.	2.000	2.465	1.569	0.184	n. b.	1.756
C 10	n. b.	1.559	1.772	1.089	0.150	n. b.	0.951
C 11	n. b.	1.162	1.306	0.836	0.140	n. b.	0.495
C 12	n. b.	1.047	1.006	0.569	0.106	n. b.	0.287
C 13	n. b.	0.549	0.681	0.382	0.085	n. b.	0.155
C 14	n. b.	0.378	0.454	0.275	0.079	n. b.	0.088
C 15	n. b.	0.276	0.296	0.206	0.071	n. b.	0.054
C 16	n. b.	0.227	0.224	0.202	0.056	n. b.	0.043
CO ₂	39.633	40.383	34.529	33.246	33.804	33.025	25.873

n. b. - nicht bestimmt

Tabelle A5

Selektivitäten C-Zahl-Fractionen und CO₂ in %

Versuchsnummer:	5	5a	5b	5c
Umsatz:	15.265	57.025	71.493	57.748
C 1	11.825	11.713	9.334	11.794
C 2	12.890	10.950	10.045	11.081
C 3	11.578	11.199	12.284	12.667
C 4	5.750	6.078	6.906	7.053
C 5	1.869	2.297	9.006	3.556
C 6	0.714	1.565	7.127	3.582
C 7	0.317	2.110	6.063	4.247
C 8	0.343	2.280	4.915	3.927
C 9	0.623	2.612	4.115	3.110
C 10	0.708	2.365	3.639	2.503
C 11	0.609	2.144	3.349	1.840
C 12	0.481	1.302	1.464	1.185
C 13	0.418	1.037	2.215	0.938
C 14	0.353	0.829	1.641	0.868
C 15	0.257	0.690	0.904	0.672
C 16	0.206	0.578	0.598	0.390
CO ₂	22.574	29.756	20.723	22.013

Tabelle A6
 Selektivitäten C-Zahl Fraktionen und CO₂ in %

Versuchsnummer:	6	6a	6b	6c	6d
Umsatz:	39.508	77.283	72.083	73.239	70.661
C 1	12.867	13.963	11.330	7.100	9.634
C 2	8.969	9.530	8.931	7.966	9.764
C 3	10.745	12.209	12.038	9.668	11.732
C 4	6.292	7.199	7.801	5.608	6.496
C 5	4.013	3.971	9.667	2.276	2.596
C 6	3.567	3.749	5.440	2.037	2.860
C 7	2.307	2.752	4.674	2.463	3.376
C 8	1.682	2.264	3.929	2.844	3.153
C 9	1.460	1.901	3.163	2.569	8.559
C 10	1.238	1.506	2.365	2.187	2.500
C 11	0.994	1.313	2.068	2.381	2.583
C 12	1.180	1.008	1.711	1.337	2.277
C 13	0.806	0.741	1.330	1.101	0.816
C 14	0.608	0.806	1.111	0.937	1.442
C 15	0.593	0.504	1.214	0.534	0.765
C 16	0.554	0.503	0.654	0.700	0.718
CO ₂	39.144	37.763	29.380	19.545	25.625

Tabelle A7
 Selektivitäten C-Zahl-Fractionen und CO2 in %

Versuchsnummer:	7	7a	7b	7c	7d	7e
Umsatz:	63.180	63.868	40.088	18.677	9.223	5.759
C 1	7.021	7.612	7.944	9.642	11.714	13.315
C 2	8.063	8.842	9.587	12.709	11.036	11.987
C 3	10.547	10.857	12.260	14.229	14.659	14.293
C 4	6.227	6.446	7.713	8.104	8.216	7.778
C 5	3.490	3.766	4.426	3.507	0.800	0.097
C 6	3.185	3.482	4.776	5.105	1.294	0.253
C 7	2.735	3.136	4.316	4.856	1.540	0.581
C 8	2.396	2.771	3.768	3.801	1.601	0.537
C 9	2.033	2.391	3.149	3.199	1.422	0.718
C 10	1.665	1.953	2.541	2.439	1.005	0.673
C 11	1.335	2.192	2.030	1.903	0.674	0.427
C 12	1.143	0.772	1.792	1.590	0.474	0.274
C 13	0.876	1.101	1.417	1.400	0.360	0.161
C 14	0.707	0.922	1.184	1.080	0.268	0.100
C 15	0.556	0.737	0.955	0.886	0.354	0.100
C 16	0.447	0.642	1.085	1.026	0.224	0.067
CO2	29.116	31.901	28.870	26.189	23.980	23.124

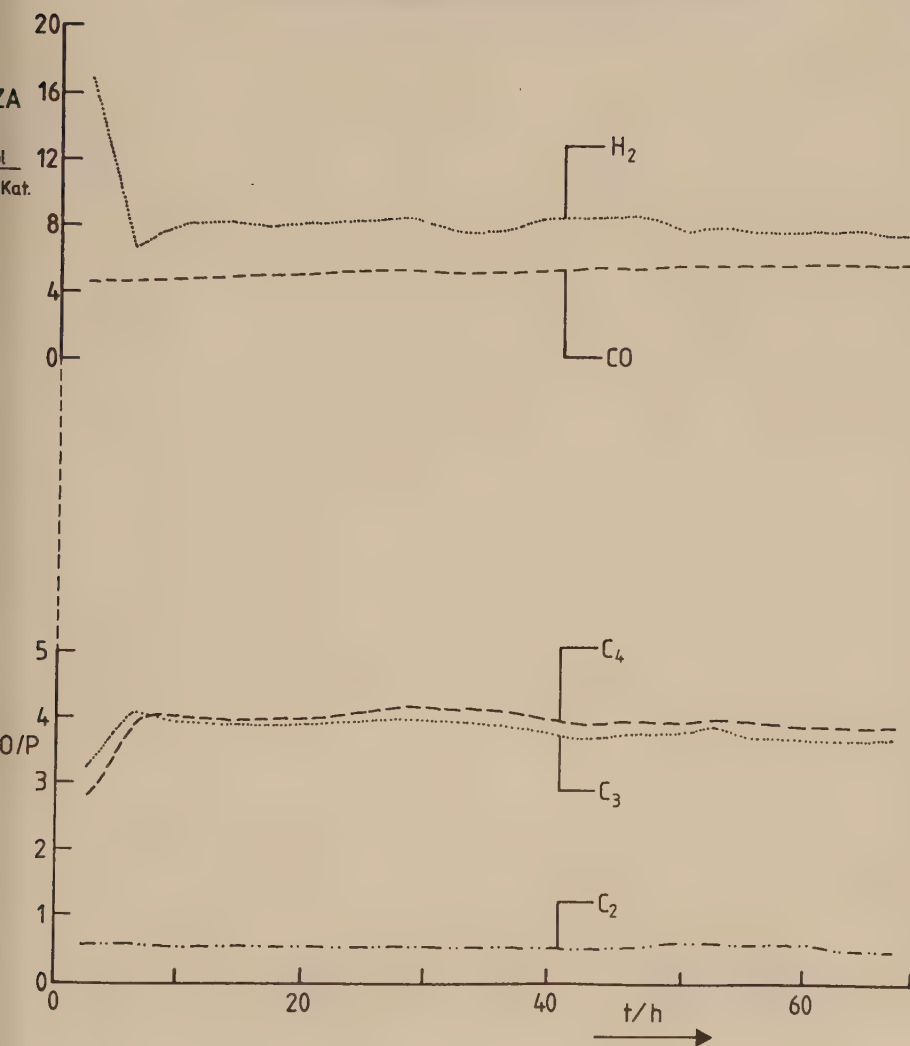
Anhang B

Abbildungen

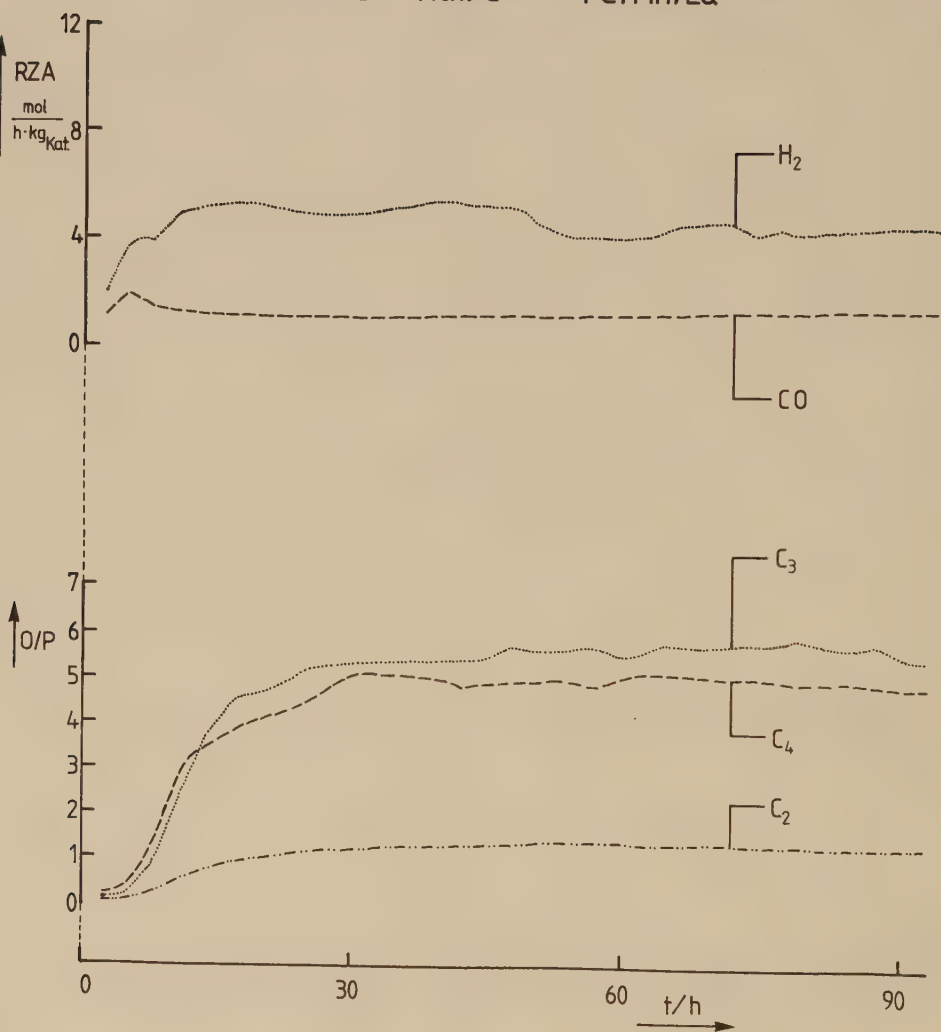
Zeitliche Verläufe der Aktivität und Selektivität
für alle Versuche

B1 Einfahrphasen

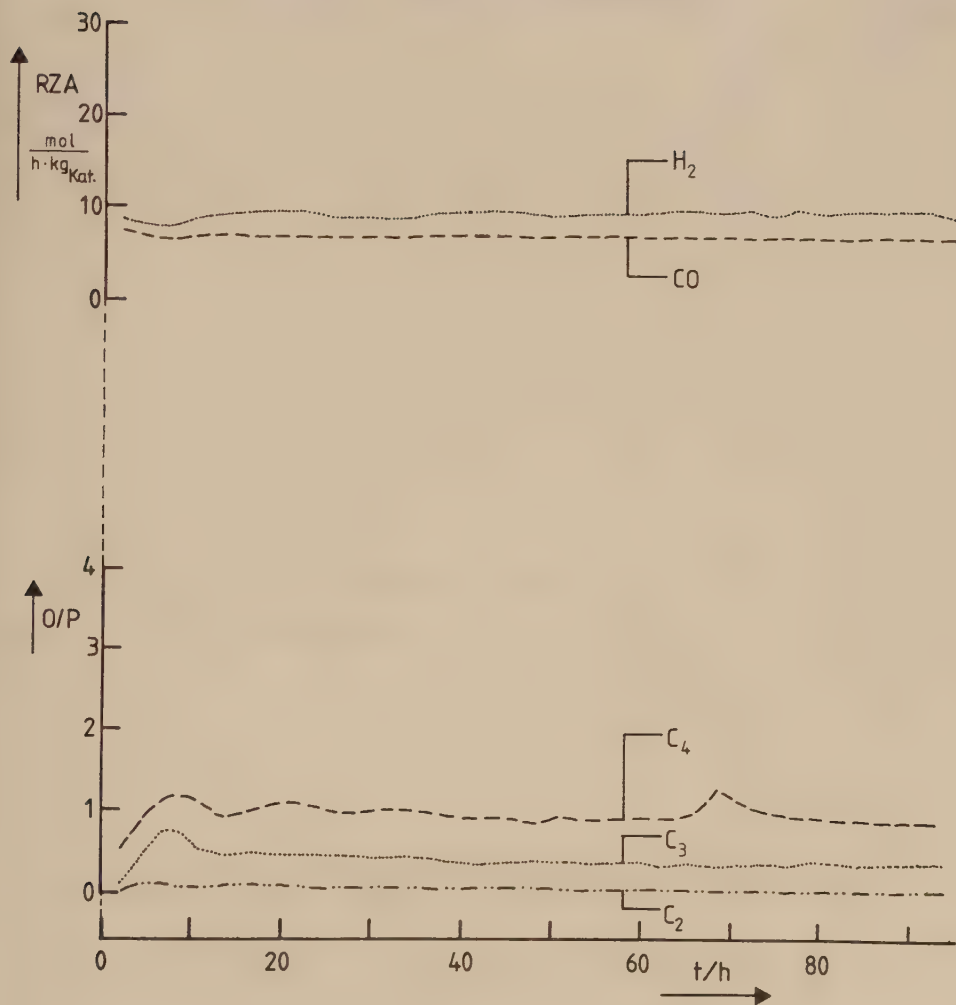
V-Nr. 2 Kat. B Fe/Mn



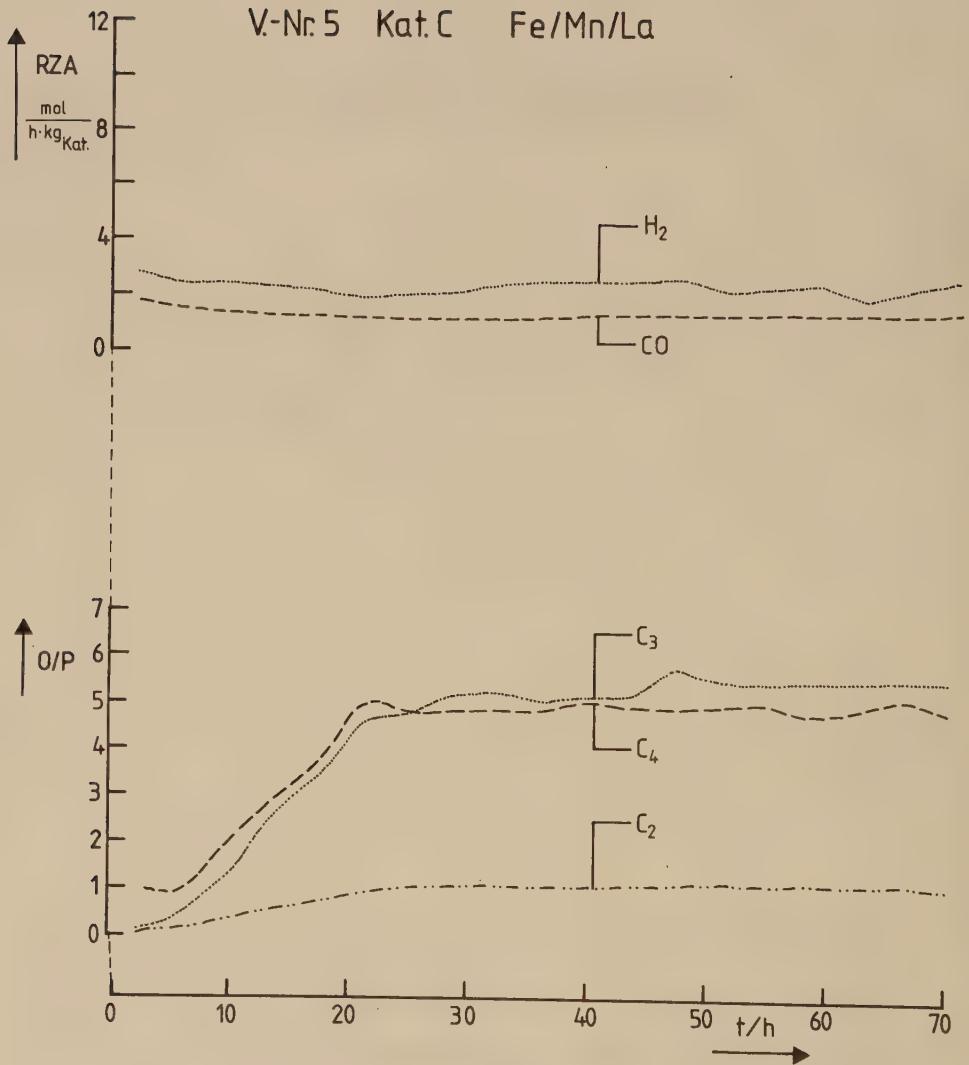
V.-Nr. 3 Kat. C Fe/Mn/La



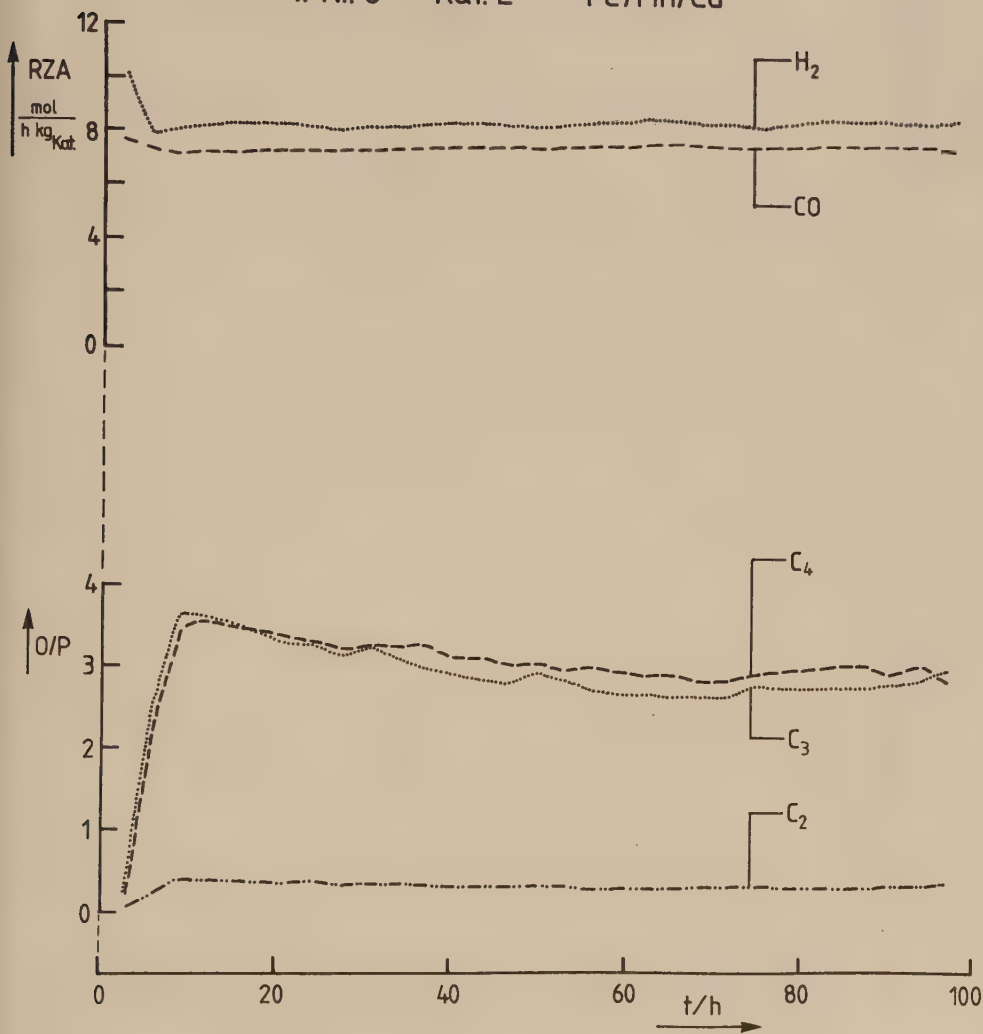
V-Nr. 4 Kat. D Fe/Mn/Rh



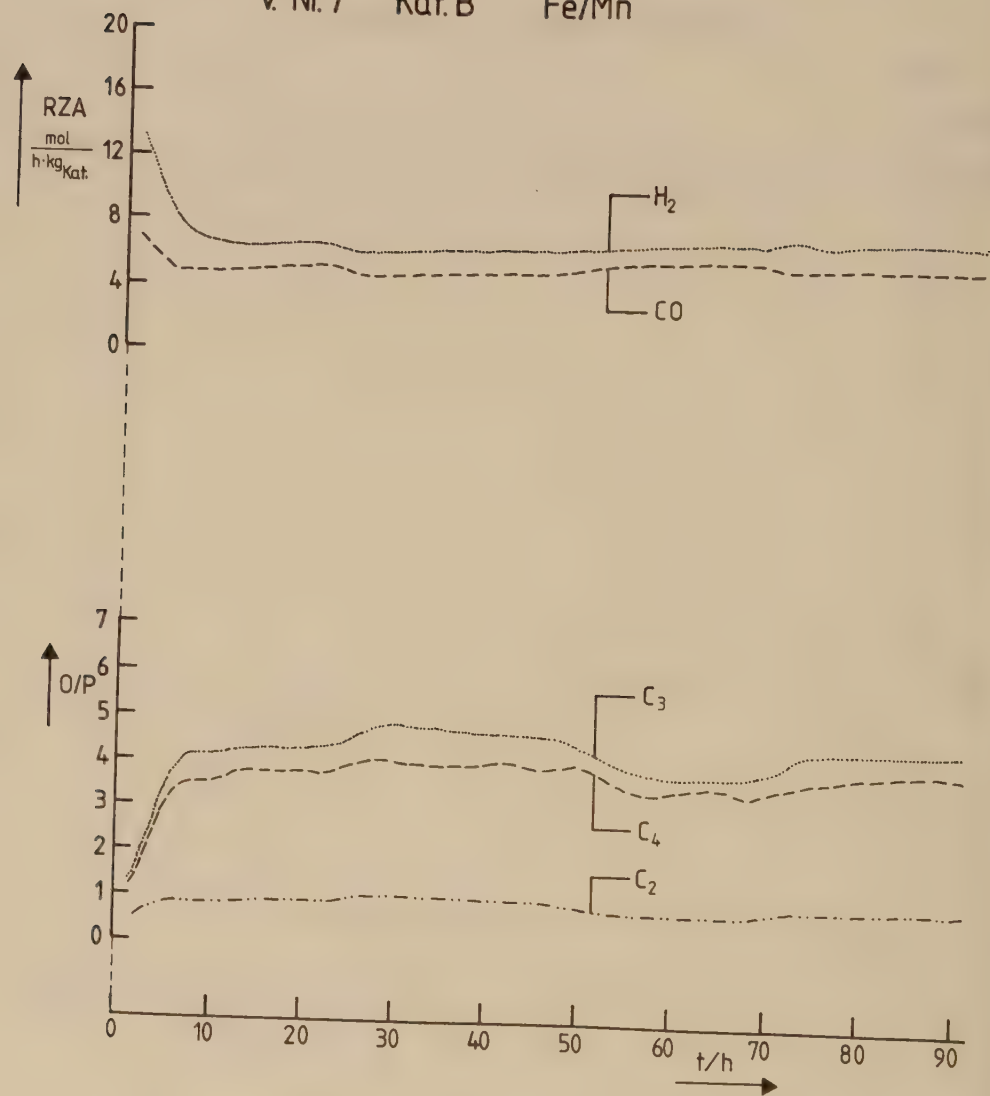
V-Nr. 5 Kat. C Fe/Mn/La



V.-Nr. 6 Kat. E Fe/Mn/Cu

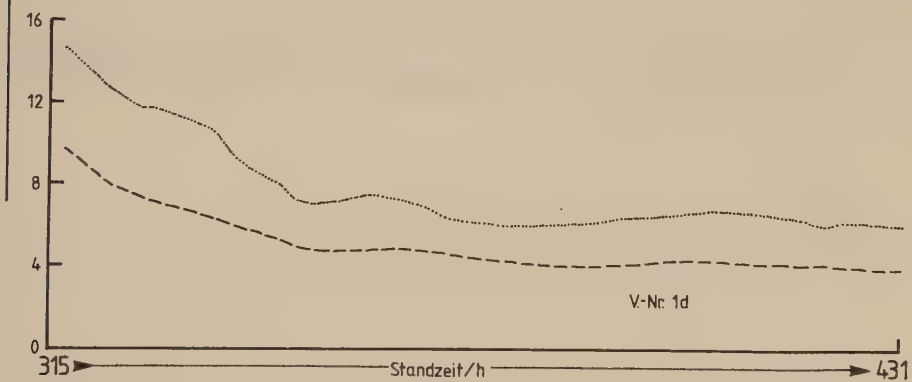
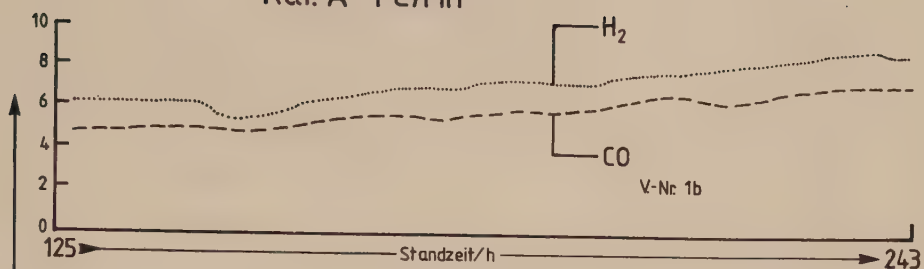


V-Nr.7 Kat. B Fe/Mn

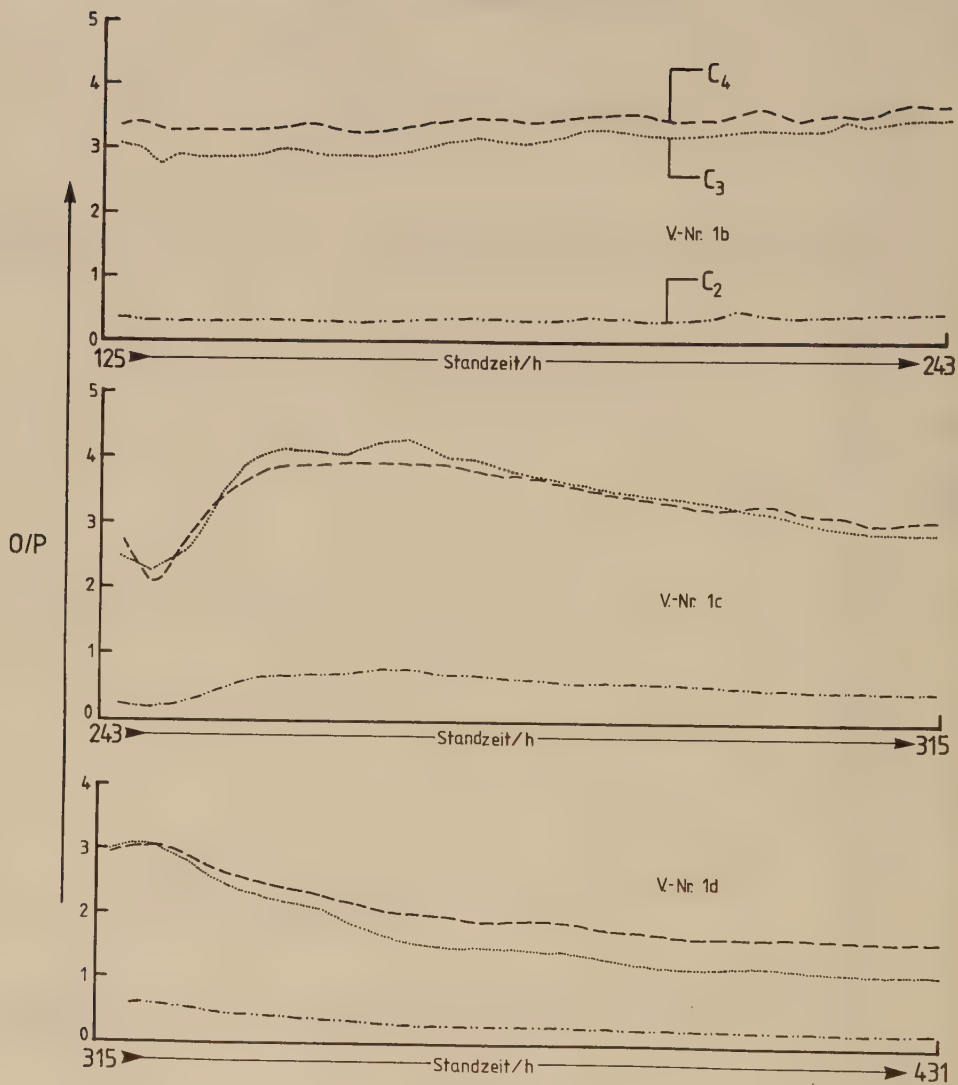


82 Versuche mit Umsatzregelung

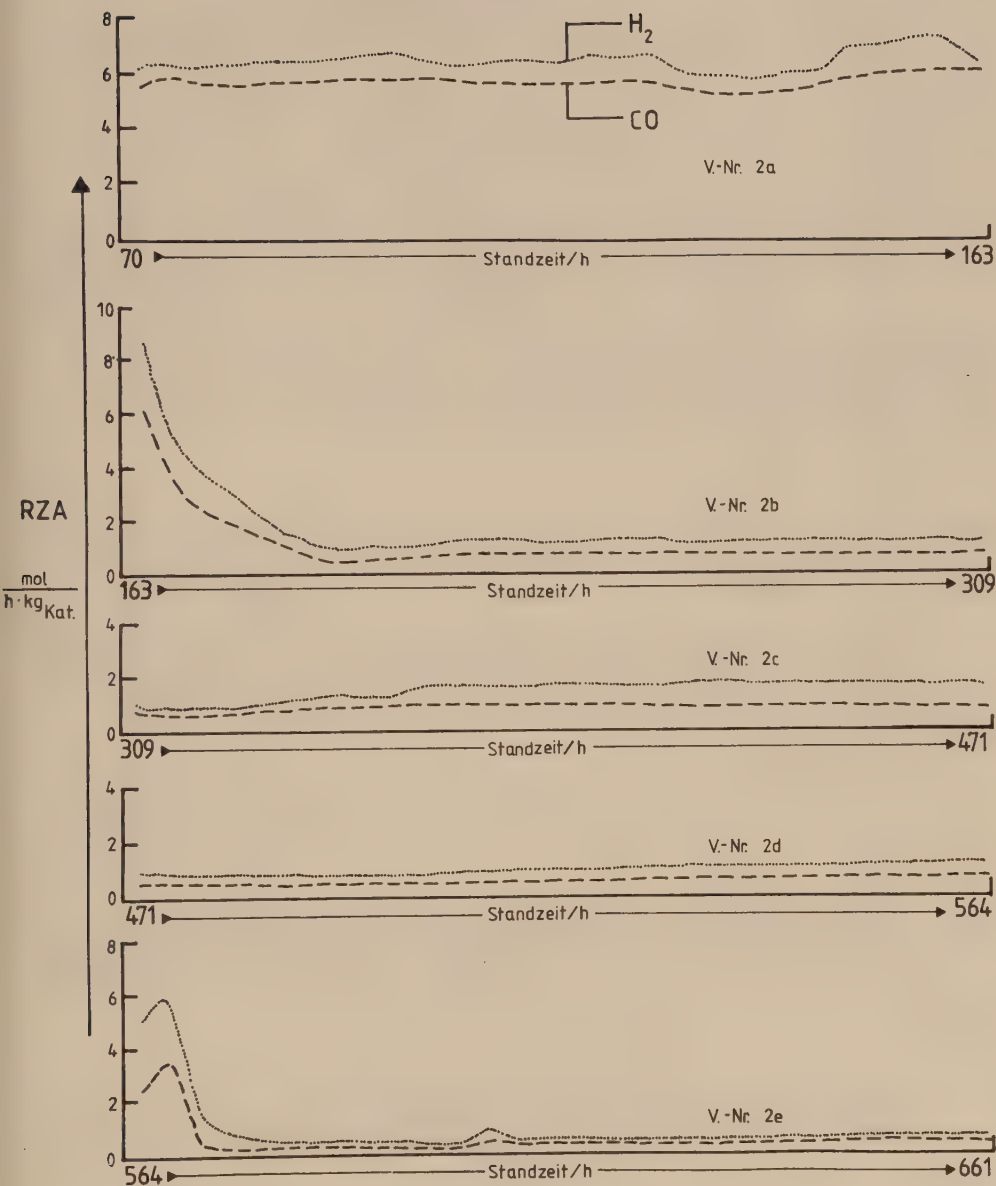
Kat. A Fe/Mn



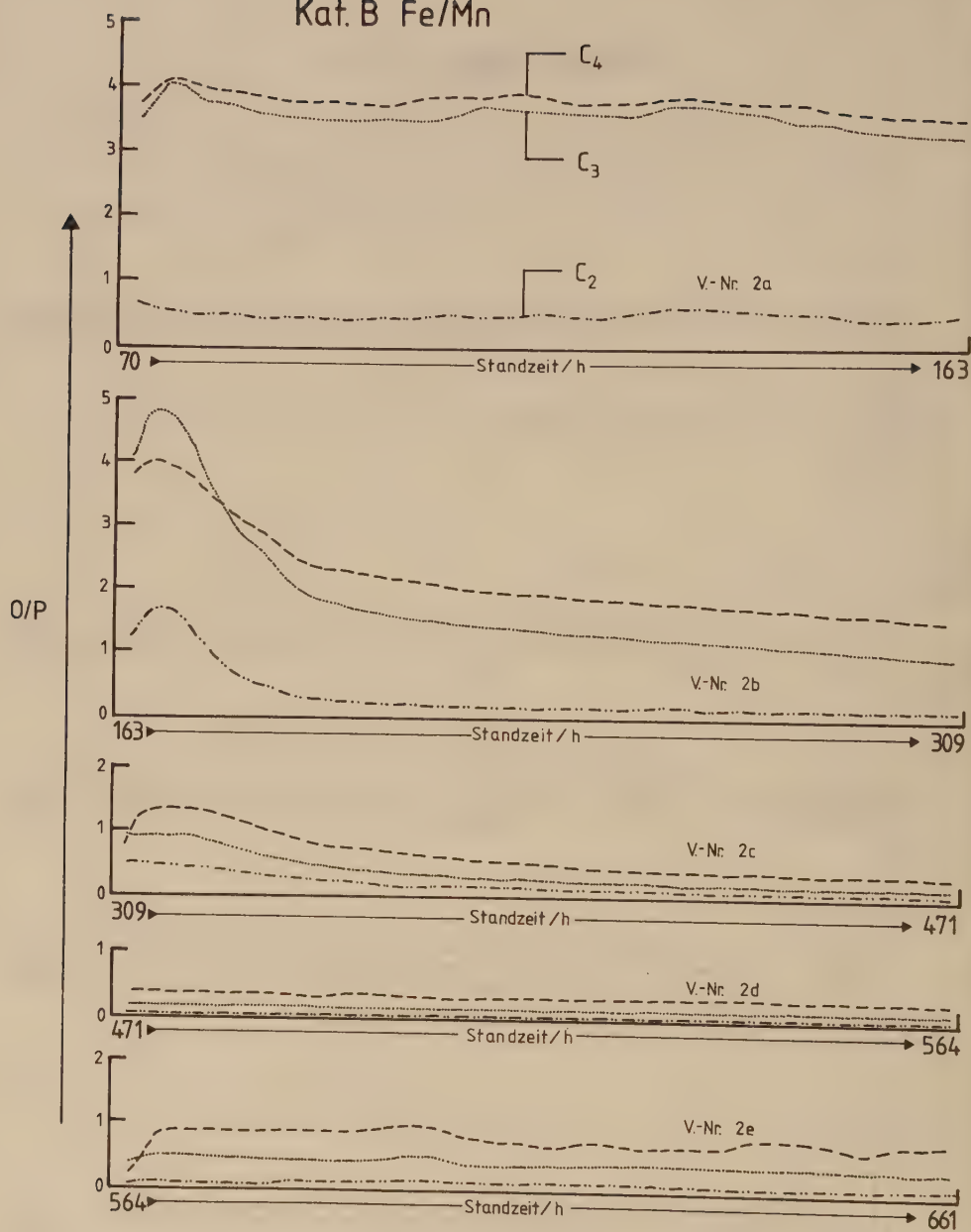
Kat. A Fe/Mn



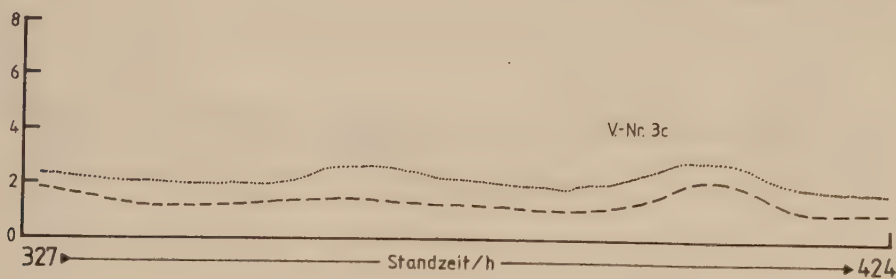
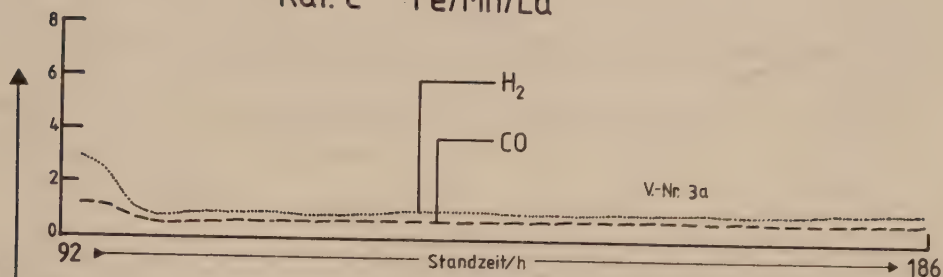
Kat. B Fe/Mn



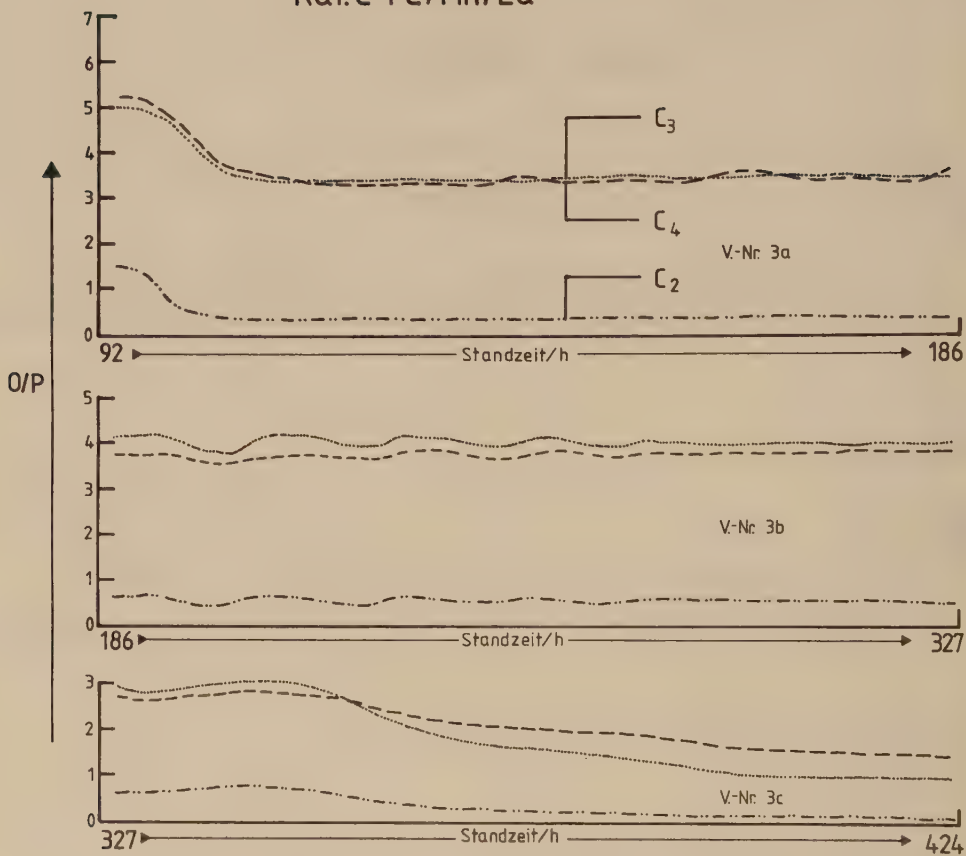
Kat. B Fe/Mn



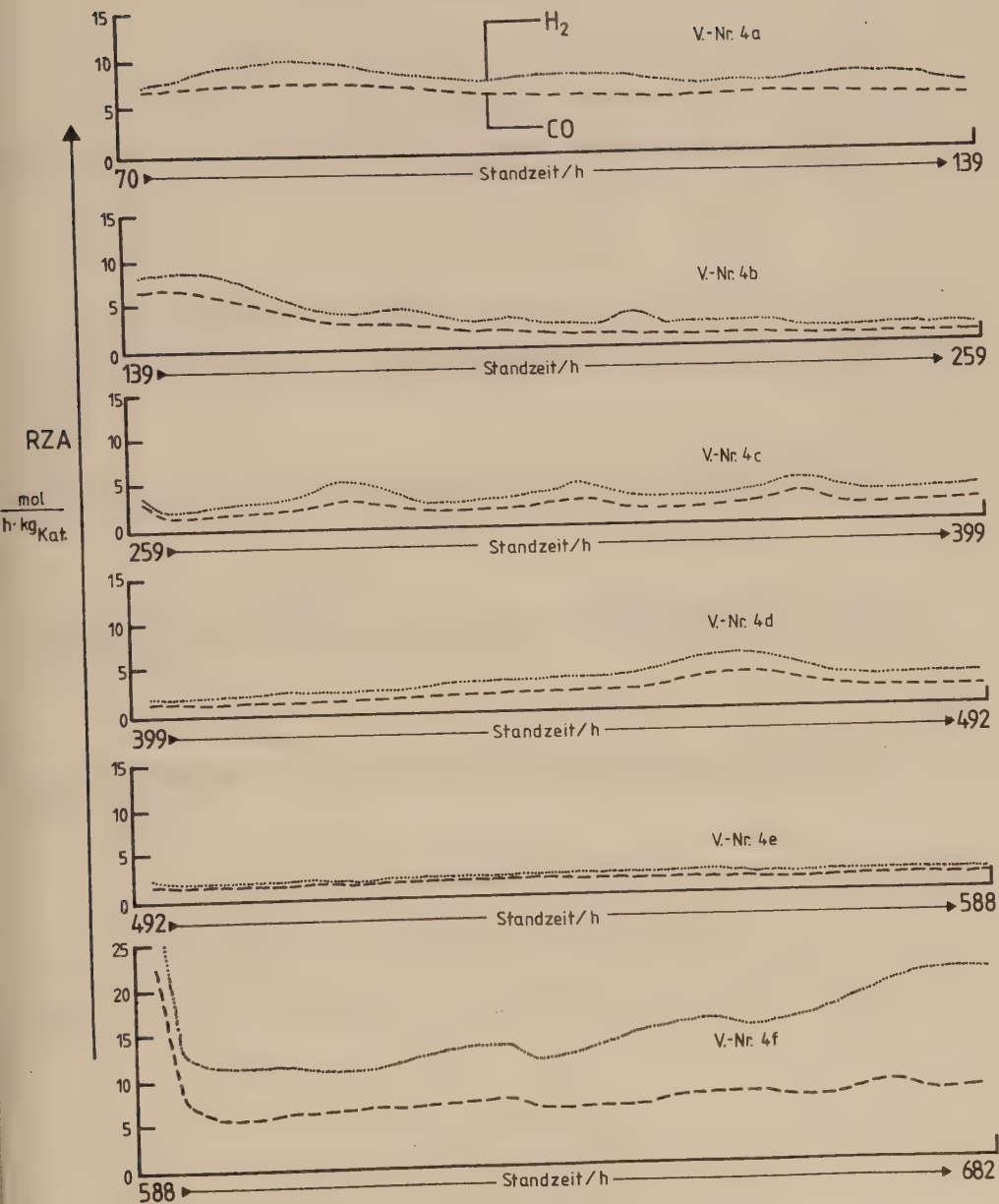
Kat. C Fe/Mn/La



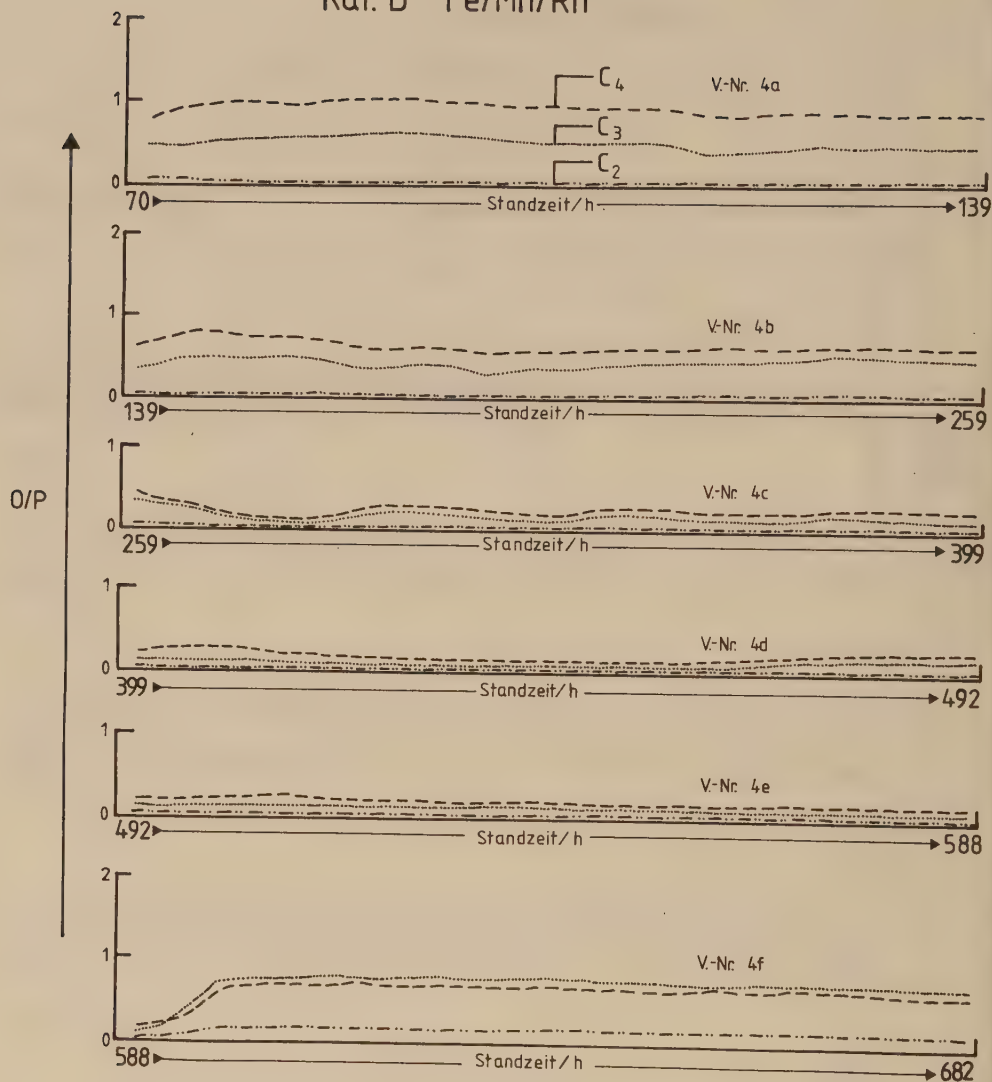
Kat.C Fe/Mn/La



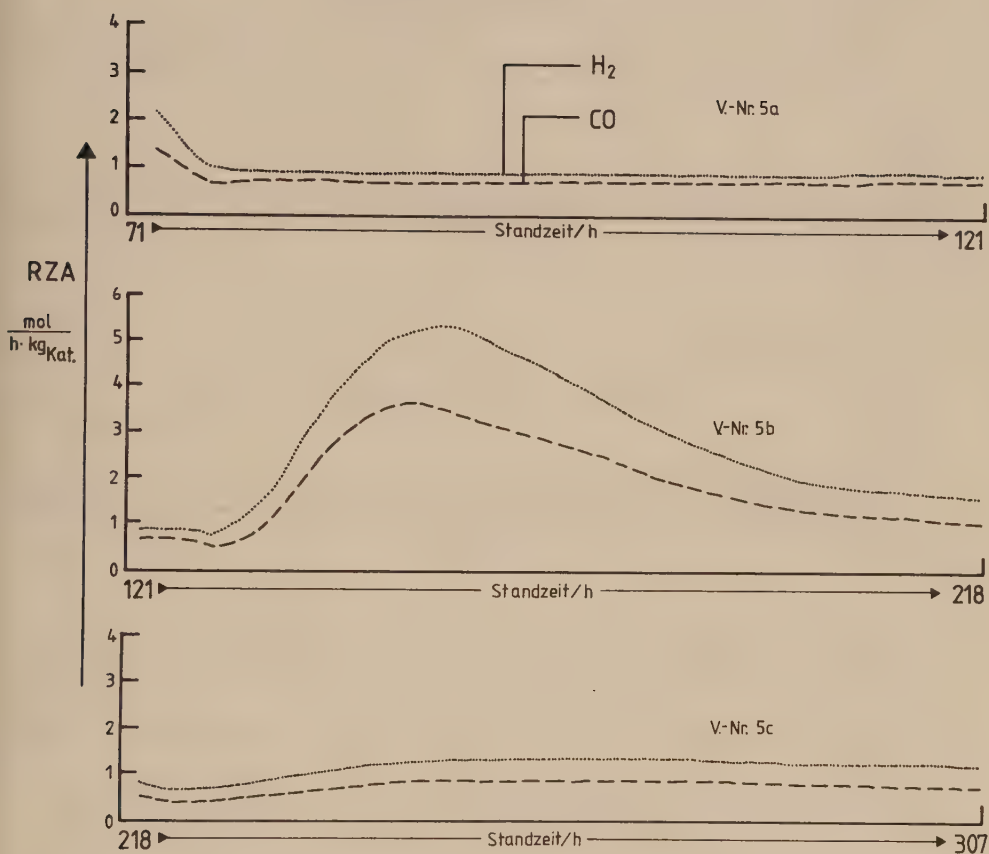
Kat. D Fe/Mn/Rh



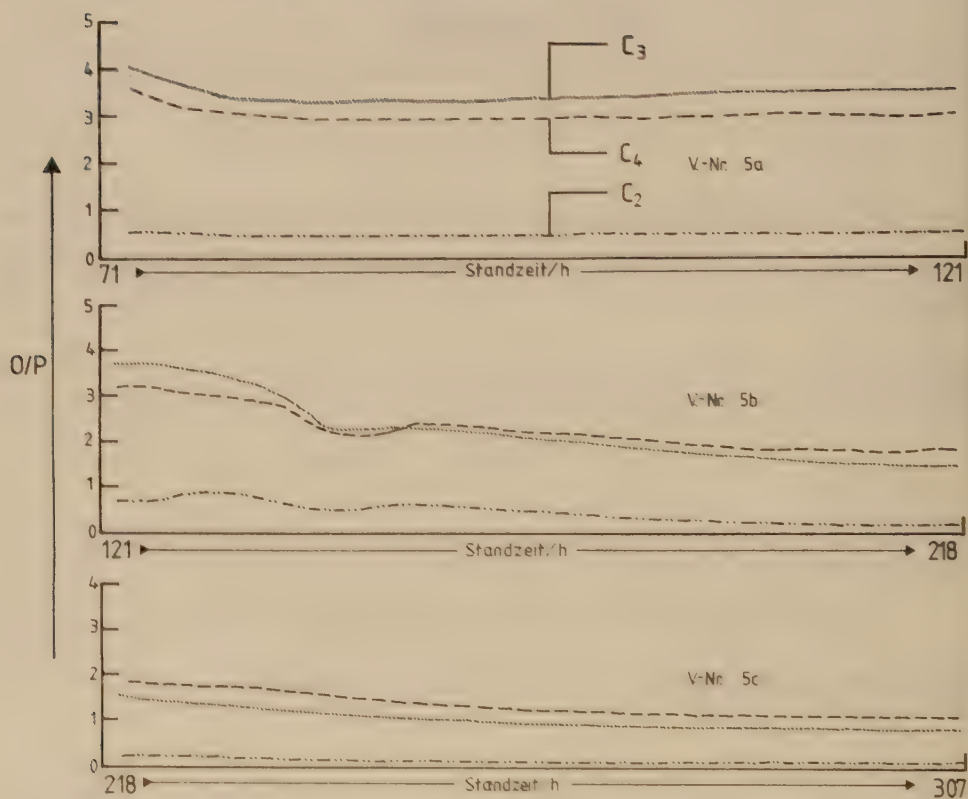
Kat. D Fe/Mn/Rh



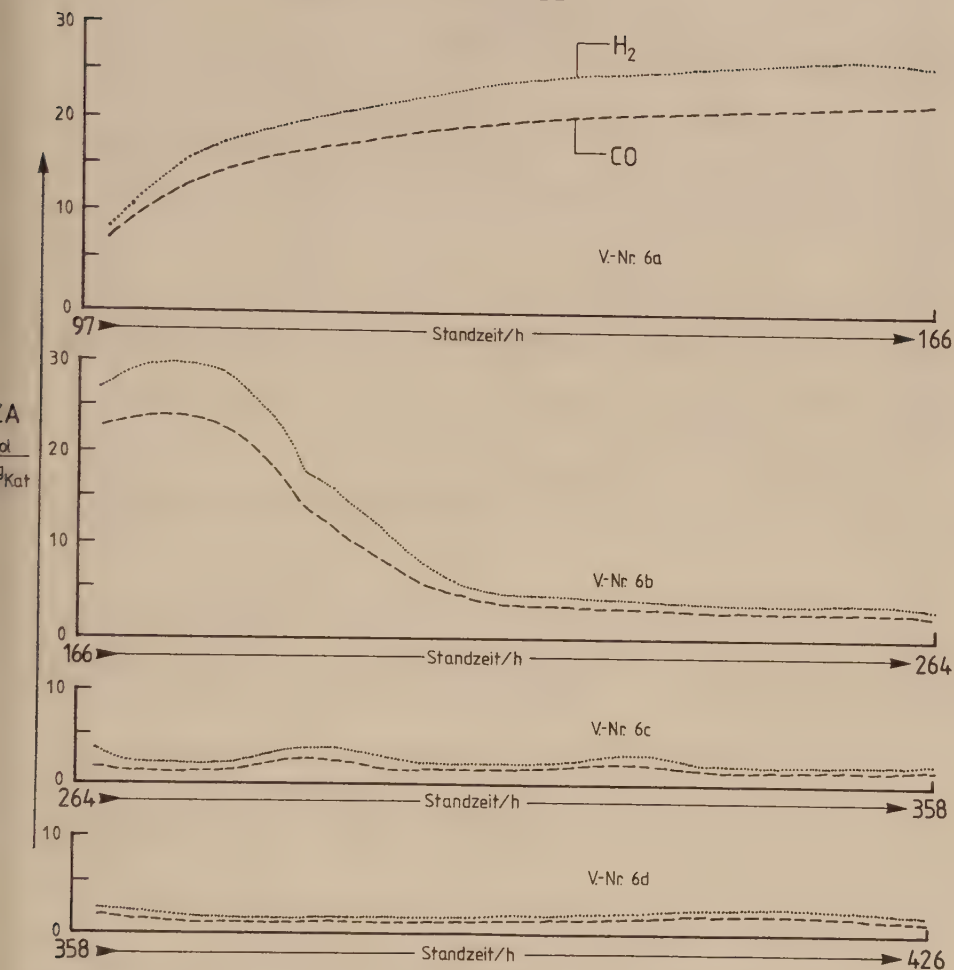
Kat. C Fe/Mn/La



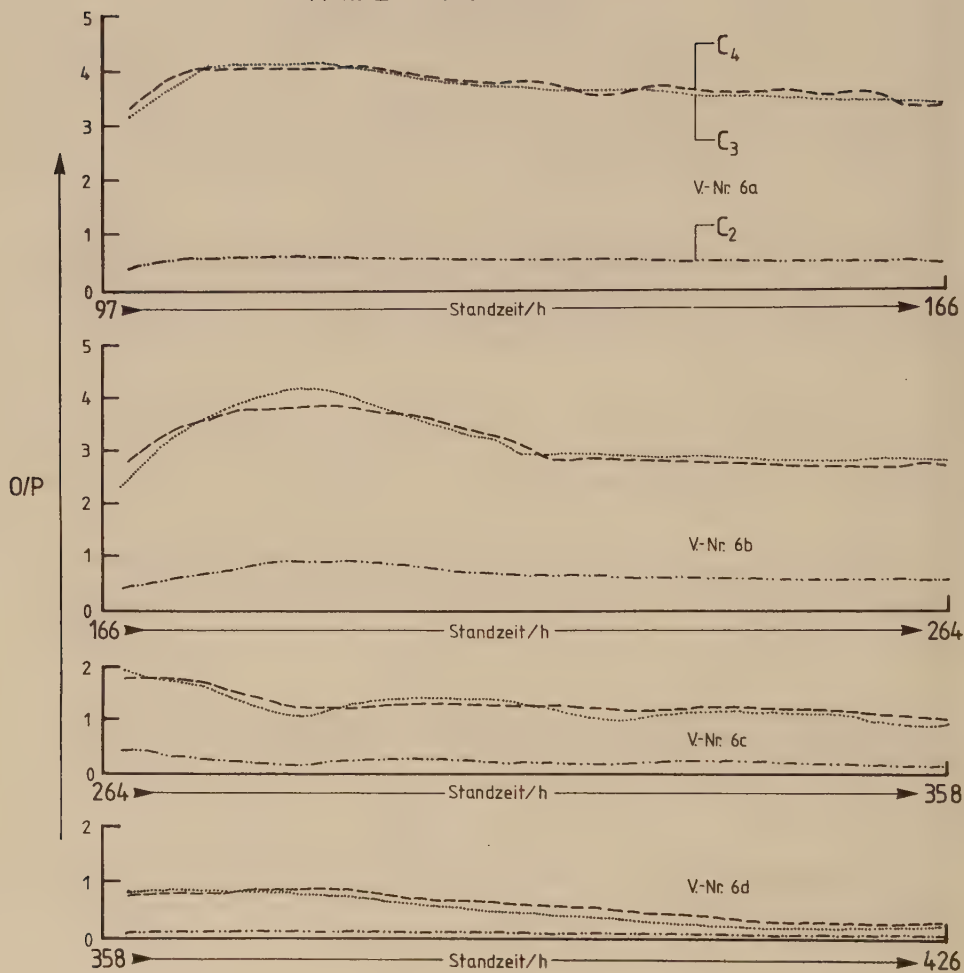
Kat.C Fe/Mn/La



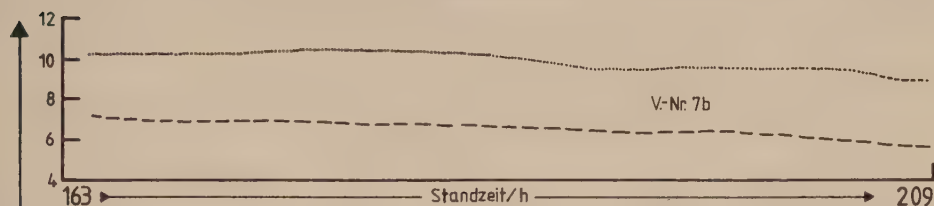
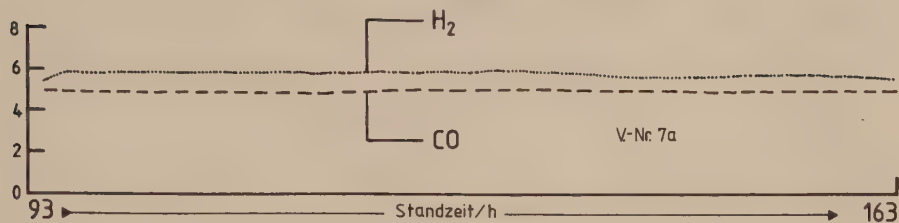
Kat. E Fe/Mn/Cu



Kat. E Fe/Mn/Cu

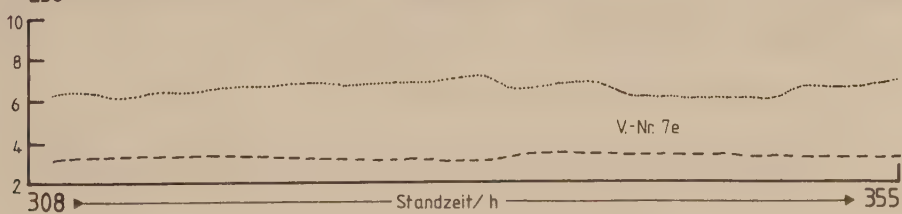
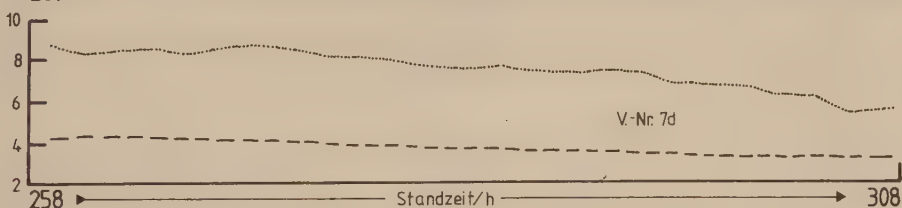
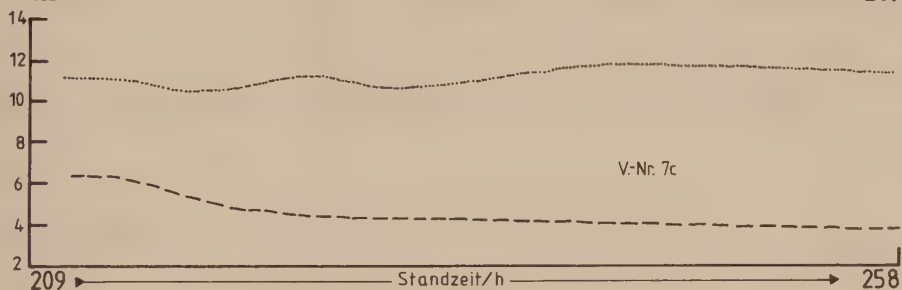


Kat. B Fe/Mn

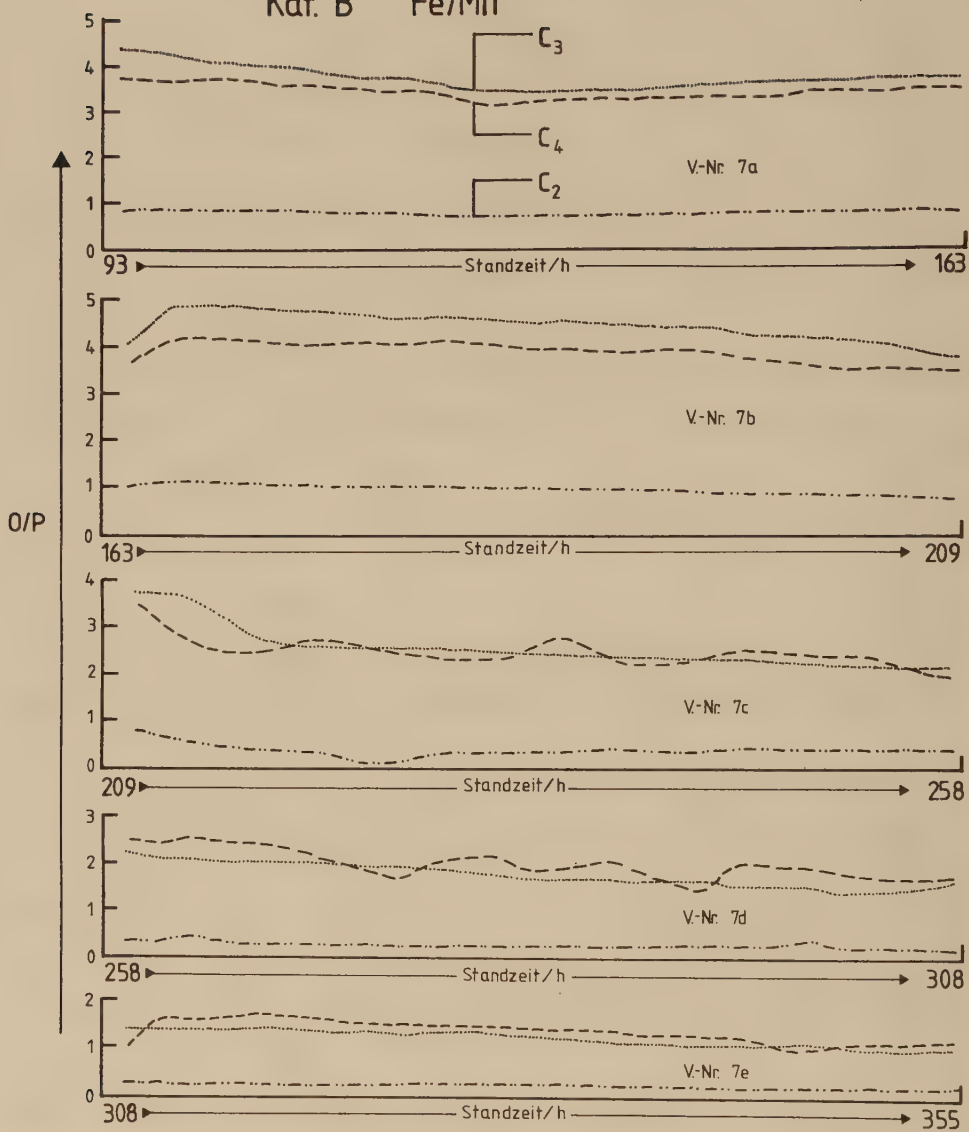


RZA

$\frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}}}$



Kat. B Fe/Mn



LEBENS LAUF

Name: Bernd Richter

Geburtstag: 19.02.1959

Geburtsort: Radevormwald

Eltern: Hermann Richter und Waltraud Richter geb. Lange

Familienstand: verheiratet seit dem 14.06.1985 mit Gabriele Krombach-Richter

Schulbildung: 1965 - 1969 Evangelische Grundschule Lindenbaum in Radevormwald
1969 - 1974 Städtische Realschule Radevormwald
1974 - 1977 Aufbaugymnasium der Stadt Halver in Westfalen

Wehrdienst: 01.07.1977 - 30.09.1978

Studium der Chemie: seit dem 01.10.1978 an der Ruhr-Universität Bochum
Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie,
Prof. Dr. M.Baerns;
Diplom am 27.09.1984

Beginn der Arbeiten
zur Dissertation: Januar 1985 am Lehrstuhl für Technische
Chemie der Ruhr-Universität Bochum, unter
der Betreuung von PD Dr. H.Papp

